

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

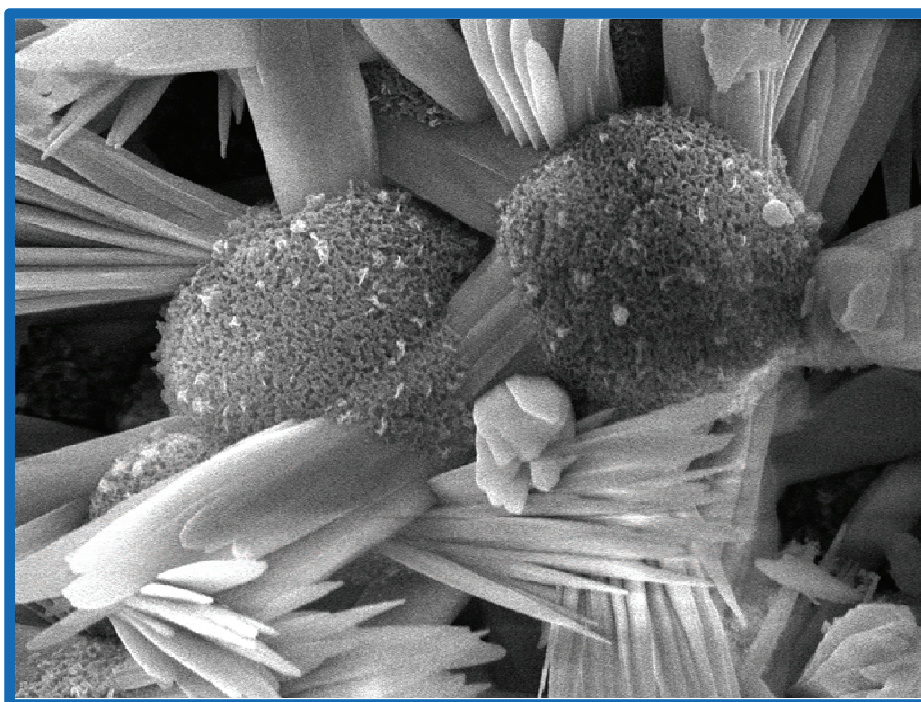


UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH



Tesi doctoral

Aerogels catalítics de Co-Si sobre monòlits ceràmics per a produir hidrogen mitjançant la reformació d'etanol



Montse Domínguez

Director: Jordi Llorca

Barcelona, Novembre de 2015



Curs acadèmic: 2015-2016

Acta de qualificació de tesi doctoral

Nom i cognoms **MONTSERRAT DOMINGUEZ ESCALANTE**

Programa de doctorat **ENGINYERIA DE PROCESSOS QUÍMICS**

Unitat estructural responsable del programa **ENGINYERIA QUÍMICA (DEQ)**

Resolució del Tribunal

Reunit el Tribunal designat a l'efecte, el doctorand / la doctoranda exposa el tema de la seva tesi doctoral titulada

_____.

Acabada la lectura i després de donar resposta a les qüestions formulades pels membres titulars del tribunal, aquest atorga la qualificació:

☐ NO APTE

☐ APROVAT

☐ NOTABLE

☐ EXCEL·LENT

(Nom, cognoms i signatura)		(Nom, cognoms i signatura)	
President/a		Secretari/ària	
(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)
Vocal	Vocal	Vocal	Vocal

_____, _____ d'/de _____ de _____

El resultat de l'escrutini dels vots emesos pels membres titulars del tribunal, efectuat per l'Escola de Doctorat, a instància de la Comissió de Doctorat de la UPC, atorga la MENCIÓ CUM LAUDE:

☐ SÍ

☐ NO

(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)
President de la Comissió Permanent de l'Escola de Doctorat	Secretari de la Comissió Permanent de l'Escola de Doctorat

Barcelona, _____ d'/de _____ de _____

Tesi Doctoral

Aerogels catalítics de Co-Si sobre monòlits ceràmics per a produir hidrogen mitjançant la reformació d'etanol

Montse Domínguez Escalante

Director: Jordi Llorca i Piqué

Barcelona, Novembre de 2015

Programa de Doctorat: Enginyeria de Processos Químics

Institut de Tècniques Energètiques (INTE)

Centre de Recerca en Nanoenginyeria (CRnE)

Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

*“No podem escollir el temps que ens ha tocat viure,
l’únic que podem fer és decidir què fer
amb el temps que ens han donat.”*

Gandalf, ESdA

Agraïments

Aquesta tesi doctoral no hauria estat possible sense el suport del Dr. Jordi Llorca, el director d'aquesta tesi, gràcies de tot cor.

Gràcies Albert, Núria, Elena, Cristian, Eduardo, Lluís i Vanessa, companys de grup amb qui he passat moltes estones, de les que m'emporto molts bons records.

Gràcies als meus companys del CRNE. Especialment al Trifon i a la Carla, és un plaer treballar amb vosaltres. Gràcies al Dr. Ramón Alcubilla per donar-me l'oportunitat de treballar al CRNE.

Moltes gràcies a totes les persones, i en particular als tècnics, que amb la seva feina han permès realitzar aquesta tesi. Vull fer una menció especial al meu company Trifon que m'ha ajudat amb el FIB, al Raúl Solanas (ICMAB) que ha realitzat els assecaments supercrítics dels aerogels i a la Camino Bello, sempre disposada a ajudar als laboratoris de l'Escola Industrial.

Gràcies al Dr. Elies Molins per permetre'm utilitzar el seu laboratori a l'ICMAB, i a la Dra. Pilar Salagre i a la Dra. Yolanda Cesteros per permetre'm l'ús del seu laboratori a la URV.

Gràcies al Dr. Hicham Idriss per donar-me l'oportunitat d'iniciar-me en l'anàlisi químic de superfícies amb XPS, i acollir-me al seu laboratori a Auckland.

Gracias también a mi familia por apoyarme, a mi madre por motivarme siempre a seguir estudiando, a mi hermana por ser un ejemplo para mí. Gracias a mi nueva familia, especialmente a Rafa, mi marido, por su paciencia y comprensión que tanto me han ayudado a terminar de escribir esta tesis.

Índex

<u>Capítol 1. Introducció</u>	1
1.1 Situació actual. Panorama energètic i canvi climàtic	2
1.2 L'hidrogen com a vector energètic. Piles de combustible	4
1.3 Reformat amb vapor de bioetanol	6
1.4 Aerogels	9
1.5 Suports estructurats. Monòlits ceràmics	12
1.6 Objectius de la tesi doctoral	14
1.7 Bibliografia	15
<u>Capítol 2. Preparació dels catalitzadors</u>	17
2.1 Preparació dels suports ceràmics estructurats	18
2.2 Preparació de catalitzadors amb aerogels de sílice	20
2.3 Preparació dels catalitzadors amb xerogels de sílice	31
2.4 Preparació de catalitzadors amb talcs de sílice i cobalt	34
2.5 Bibliografia	40
<u>Capítol 3. Caracterització (I): prèvia a reacció</u>	41
3.1 Adherència del recobriment al monòlit, porositat i àrea superficial	42
3.2 Composició química i estructura cristal·lina	45
3.3 Anàlisi microestructural (I): microscopia electrònica d'escombratge (SEM)	51
3.4 Anàlisi microestructural (I): microscopia electrònica de transmissió (TEM)	63
3.5 Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS)	66
3.6 Resum de la caracterització abans de reacció	77
3.7 Bibliografia	78
<u>Capítol 4. Reacció a pressió atmosfèrica</u>	81
4.1 Descripció del sistema de reacció	83
4.2 Sèrie AER-CoSi	84
4.3 Sèrie AER-CoFeSi	97
4.4 Sèrie AER-CoKSi	104
4.5 Sèrie XER-CoSi	110
4.6 Sèrie HT-CoSi	116
4.7 Resum dels resultats	129
4.8 Bibliografia	131

Capítol 5.

Caracterització (II): in situ i després de reacció 133

5.1 Difracció de raigs X (DRX)	134
5.2 Espectroscòpia d'infraroig (FTIR)	137
5.3 Microscopia electrònica d'escombratge (SEM)	139
5.4 Microscopia electrònica de transmissió (TEM)	143
5.5 Magnetisme	146
5.6 Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS)	148
5.7 Resum de la caracterització després de reacció	154
5.8 Bibliografia	155

Capítol 6 Reacció a pressió elevada 157

6.1 Reacció a pressió sense membrana de separació d'hidrogen	158
6.2 Reacció a pressió amb membrana de separació d'hidrogen. Reactor de membrana catalítica	167
6.3 Estudi de l'efecte de la membrana catalítica	175
6.4 Bibliografia	178

Capítol 7. Conclusions 179

Capítol 8. Annexos 181

8.1 Annex 1. Càlcul de les propietats catalítiques	182
8.2 Annex 2. XPS amb cambra de reacció	185
8.3 Annex 3. XPS amb reacció in situ	188
8.4 Annex 4. Publicacions associades a la tesi	189

Capítol 1. Introducció

En aquest capítol s'exposa la motivació de l'estudi realitzat en aquesta tesi doctoral.

En primer lloc s'analitza la situació actual, s'analitza com s'obté energia actualment i la relació que té amb el canvi climàtic. En segon lloc s'exposen els avantatges que presenta l'hidrogen com a vector energètic i el seu ús en piles de combustible.

A continuació es parla de la reacció de reformació d'etanol com a mètode per a produir hidrogen. S'analitzen els catalitzadors descrits a la bibliografia per a la reacció de reformació d'etanol i es presenten els aerogels com a suports catalítics. Seguidament, s'exposen els avantatges dels monòlits ceràmics com a suports estructurats per a catàlisi heterogènia.

Finalment es presenten els objectius de la tesi doctoral.

1.1. Situació actual. Panorama energètic i canvi climàtic

La necessitat d'obtenir energia de manera sostenible representa un dels reptes més importants a resoldre durant les pròximes dècades.

La temperatura promig del nostre planeta ha augmentat en 0,85 °C a partir del segle XIX. Es considera que un augment de 2 °C tindria efectes catastròfics i irreversibles. Actualment ja s'observen alguns efectes del **canvi climàtic**, per exemple, una disminució de la superfície gelada a l'Antàrtida. Els principals causants del canvi climàtic són els gasos d'efecte hivernacle com el diòxid de carboni, el metà, l'òxid nitrós i els gasos fluorats. En el cas del diòxid de carboni, la seva concentració ha augmentat un 40% desde l'inici de l'era industrialitzada. La producció de **CO₂** està directament vinculada a l'activitat humana, i es calcula que és causant del 63% de l'escalfament global. Existeixen altres factors causants del canvi climàtic, com la disminució de la massa forestal o la destrucció de la capa d'ozó. Es calcula que aproximadament un 83% de les emissions de gasos d'efecte hivernacle a la Unió Europea prové de la producció i l'ús de l'energia, incloent el transport **[1]**.

El model de producció d'energia actual es basa fonamentalment en l'ús de fonts no renovables, altament contaminants. La major part de l'emissió de diòxid de carboni prové directament de la indústria de producció d'energia (suposen un 32,6% del total d'emissions de gasos d'efecte hivernacle)**[2]**.

Les fonts d'energia primària més importants es poden classificar com:

- No renovables: combustibles fòssils (petroli, gas natural i carbó), energia nuclear.
- Renovables: hidràulica, solar, eòlica, geotèrmica, marina i biomassa.

La contribució de les diferents fonts d'energia primàries consumides a Espanya durant l'any 2013, es mostra a la taula 1.1.1:

Font d'energia primària	Consum	
	ktep	%
Petroli	53934	43,5
Gas natural	26077	21,4
Nuclear	14785	12,1
Carbó	10531	8,7
Eòlica, solar i geotèrmica	7665	6,3
Biomassa, biocarburants i residus	6543	5,4
Hidràulica	3163	2,6

Taula 1.1.1. Consum d'energia primària a Espanya durant l'any 2013 [3].

S'observa que el 73,6 % de l'energia consumida a Espanya durant l'any 2013 prové dels combustibles fòssils.

Si s'analitza la producció d'energia a Espanya (figura 1.1.1) s'observa que la producció de combustibles fòssils només representa un 6,3 % de la producció anual de l'any 2013.

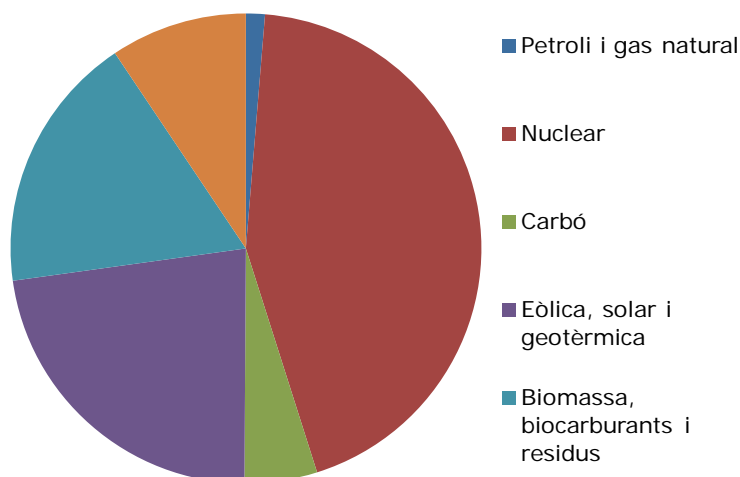


Figura 1.1.1. Producció d'energia primària a Espanya durant l'any 2013 [3].

La producció interna d'energia a Espanya ha estat del 27,9% de l'energia total que s'ha consumit durant l'any 2013, per tant es va importar el 72,1% de l'energia restant, en forma de petroli i gas natural, dos recursos escassament presents al territori espanyol.

Aquest model no només suposa una **dependència econòmica i estratègica** de tercers països, sinó també una elevada emissió de gasos contaminants (combustibles fòssils), principalment el diòxid de carboni i el metà, ambdós gasos d'efecte hivernacle, i en el cas de l'energia nuclear suposa la generació de residus perillosos.

Així, esdevé necessari evolucionar cap a un model on s'utilitzin altres recursos més respectuosos amb el medi ambient i disponibles arreu [4]. És, per tant, necessari desenvolupar tecnologies per a la producció i gestió d'energia de manera eficient i sostenible.

1.2. L'hidrogen com a vector energètic. Piles de combustible

L'hidrogen és un element molt abundant a la Terra però no es troba en forma elemental, sinó que es troba disponible arreu fonamentalment en forma de biomassa i aigua, és per això que es considera un vector energètic i no una font primària d'energia. La seva combustió no genera gasos d'efecte hivernacle, només aigua, i si enlloc de combustió directa, la reacció es dur a terme en una pila de combustible, l'eficiència del procés augmenta considerablement entre 3 i 4 vegades ja que no és un procés limitat per Teorema de Carnot (transformació d'energia química en calor). Per tant, si l'hidrogen s'obté mitjançant una font d'energia primària renovable, és un vector energètic sostenible.

Més del 95% de la producció mundial d'hidrogen en el món prové dels combustibles fòssils (principalment a partir del gas natural), i només el 4% prové de l'electròlisi d'aigua, un procés que permet obtenir pureses més elevades però que suposa una elevada despesa energètica resultant unes 4 vegades més car. La producció d'hidrogen a partir de combustibles fòssils suposa elevades emissions de CO₂. [5]

PRODUCCIÓ D'HIDROGEN

Actualment, l'hidrogen s'utilitza fonamentalment com a matèria prima en la indústria química i petroquímica (72% del consum mundial d'hidrogen) i no com a vector energètic.

Els **mètodes d'obtenció** d'hidrogen, segons la font d'energia primària utilitzada, es descriuen a la taula 1.2.1. Actualment més del 90% de la producció mundial d'hidrogen s'obté per hidròlisi de l'aigua, un procés energèticament molt costós.

L'aprofitament de la biomassa per a la producció d'hidrogen està considerat com un pas intermedi entre l'actual producció d'hidrogen a partir de recursos no renovables i la futura producció d'hidrogen a partir d'aigua d'una manera sostenible i eficient [6].

Mètode d'obtenció	Font primària	Exemples
Recursos no renovables	Gas natural	- Reformació amb vapor
	Carbó	- Gasificació
	Petroli	- Oxidació parcial
	Energia nuclear (font: aigua)	- Termòlisi - Cicles termoquímics
Recursos renovables	Energia eòlica, hidràulica, solar i geotèrmica (font: aigua)	- Electròlisi- Termòlisi (només solar)
	Biomassa	- Reformació amb vapor - Oxidació parcial - Termòlisi - Gasificació - Piròlisi - Fotoproducció - Digestió anaeròbica

Taula 1.2.1. Tipus de mètodes de producció d'hidrogen segons la font primària de la qual s'obté.

PILES DE COMBUSTIBLE

És important conèixer les característiques de les piles de combustible per tal d'avaluar els requisits que ha de complir el corrent d'alimentació d'hidrogen. A continuació, a la taula 1.2.2, es mostra un resum dels 5 tipus de piles de combustible més utilitzats:

Tipus de pila de combustible	Temperatura d'operació (°C)	Eficiència màxima	Aplicació	Problemes coneguts
SOFC (solid oxide fuel cell)	600-1000	90%	Estacionària	No resistent a vibracions
MCFC (molten carbonate fuel cell)	650	60-85%	Estacionària	Corrosió i dissolució parcial de l'ànode de Ni
AFC (alkaline fuel cell)	50-80-200	70%	NASA	Alimentació amb H ₂ i O ₂ purs (CO ₂ formaria carbonats)
PAFC (phosphoric acid fuel cell)	160-220	40-85%	Estacionària	Problemes de corrosió.
PEMFC (proton exchange membrane fuel cell)	50-100	40-50%	Portàtil	L'elèctrode de Pt s'enverina si hi ha CO.

Taula 1.2.2. Tipus de piles de combustible [5].

D'entre totes les piles de combustible, s'ha determinat com a model la PEMFC, ja que és la més apta per aplicacions portàtils degut principalment al seu tamany compacte i al seu temps de resposta molt ràpid. Tanmateix caldrà estudiar mètodes per eliminar la presència de monòxid de carboni en el corrent d'entrada a la pila de combustible, doncs el CO enverina els electròdes de Pt.

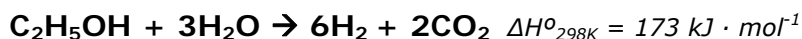
1.3. Reformat amb vapor de bioetanol

L' utilització de **biocombustibles** per a la producció d'hidrogen permet l'ús d'un recurs renovable (s'obtenen per fermentació de la biomassa) disponible globalment i **neutre en emissions de diòxid de carboni** (es genera la mateixa quantitat que es va consumir durant el procés de formació de la biomassa, la fotosíntesi).

Entre els biocombustibles, destaca el bioetanol, per la seva baixa toxicitat, cost moderat de producció, relativa netedat en termes de composició, relatiu elevat contingut d'hidrogen, disponibilitat i finalment per la seva fàcil manipulació i transport.

La forma coneguda més eficient d'extreure hidrogen a partir del bioetanol (mescla d'etanol i aigua en una relació molar aproximada de 1:13) és la reacció de reformació catalítica amb vapor d'aigua (ESR), ja que permet extreure hidrogen no només del biocombustible sinó que també de l'aigua:

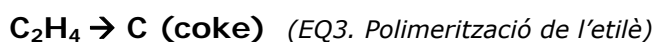
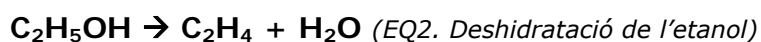
EQ1. Reformació catalítica d'etanol amb vapor d'aigua (ESR)



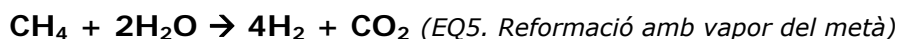
Aquesta reacció és interessant ja que dona la major taxa de **producció d'hidrogen** per mol d'etanol amb la menor formació de subproductes, però per altra banda és **endotèrmica** així que necessita d'aportació externa de calor per poder tenir lloc.

Durant el procés es poden donar camins de reacció diferents depenent del catalitzador i de les condicions utilitzades (temperatura, pressió, concentració de reactius i productes, etc). Un desglossament de les principals reaccions que es poden donar es mostra a continuació **[7]**:

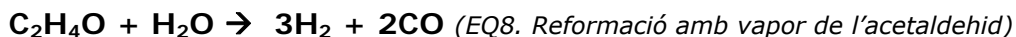
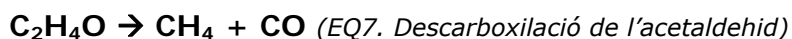
- Deshidratació de l'etanol i posterior polimerització:



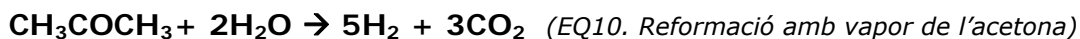
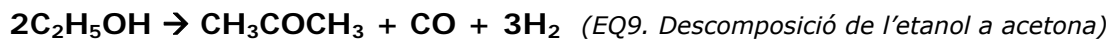
- Descomposició de l'etanol (o *cracking*) a metà (CH_4) i posterior reformació amb vapor:



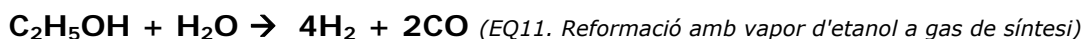
- Deshidrogenació de l'etanol a acetaldehid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) i posterior descarboxilació o reformació:



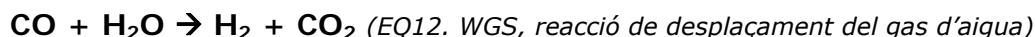
- Descomposició de l'etanol a acetona (CH_3COCH_3) i posterior reformació amb vapor:



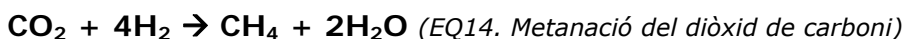
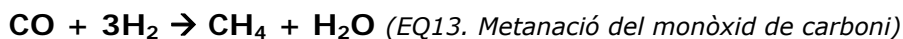
- Reformació amb vapor de l'etanol a gas de síntesi:



- Reacció de desplaçament de gas d'aigua (*water gas shift reaction*, *WGS*):



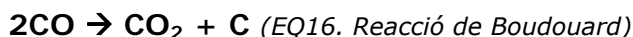
- Metanació:



- Formació de carbó per descomposició del metà :



- Formació de carbó mitjançant la reacció de Boudouard :



Per tant, donada la complexitat del procés, és necessari desenvolupar catalitzadors que donin en les condicions més suaus possibles (pressió i temperatura moderada) el mínim nombre i concentració de subproductes, és a dir, la màxima concentració d'hidrogen i de diòxid de carboni (idealment la composició molar de sortida hauria de ser 75% d'hidrogen i 25% de diòxid de carboni). Cal esmentar també que per tal que la seva aplicació sigui possible en entorns reals cal que els catalitzadors siguin resistents al seu ús envers el temps, de cicles de d'escalfament - refredament, vibracions mecàniques, etc.

ESTAT DE L'ART: CATALITZADORS DE LA ESR

L'objectiu primordial d'un procés de reformació es generar tant hidrogen i diòxid de carboni como sigui possible a partir d'etanol i aigua en presència d'un **catalitzador**. L'elecció del catalitzador és el factor més determinant ja que delimitarà les condicions de treball, l'eficiència i durabilitat del sistema.

Fins el moment s'han estudiat multitud de sistemes catalítics basats en metalls o òxids metàl·lics d'elements com: Ro, Ru, Pd, Ir, Ni, Co i Cu dispersats sobre suports, que sovint són òxids inorgànics com el MgO, Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 i ZnO [8].

S'ha d'esmentar que el paper del **suport** és doble, per una part dispersa físicament la fase activa augmentant la seva superfície exposada i per altra banda pot promoure certs camins de reacció afavorint la selectivitat del sistema catalitzador o bé dificultant que es donin altres camins que no són favorables (com la deposició de carbó).

Per exemple el òxids bàsics, com el MgO, afavoreixen reaccions de deshidrogenació, mentre que els òxids àcids com el Al_2O_3 afavoreixen reaccions de deshidratació. Altres òxids amb propietats redox com el CeO_2 , La_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 i ZnO són els que millors resultats donen ja que afavoreixen la reacció de reformació [8,9].

Respecte a les **fases actives** s'ha observat que els catalitzadors basats en Co sobre òxids metàl·lics amb propietats redox són els que permeten obtenir elevades activitats i selectivitats a temperatures més moderades (400°C), interessant ja que permet una reducció en el cost energètic, i per tant econòmic, del procés [10]. Però per altra banda s'ha observat la formació de dipòsits carbonosos que poden desactivar el catalitzador, motiu pel qual s'han estudiat els efectes de la incorporació d'elements alcalins, com el Na i el K, que ha produït una disminució de la quantitat de carboni dipositat però sense aconseguir eliminar-la [11-12].

1.4. Aerogels

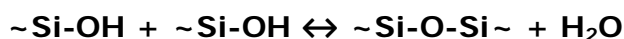
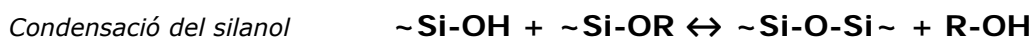
Els aerogels són materials sòlids amb una excel·lent àrea superficial, conseqüència de la seva elevada porositat. Tècnicament un aerogel és un material que s'obté després d'extreure el solvent d'un gel sense que tingui lloc el col·lapse de la seva estructura.

Els aerogels s'han utilitzat poc en catàlisi heterogènia, tot i que la seva estructura porosa afavoreix la transferència de massa, un aspecte sovint important en molts processos catalítics.

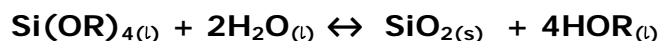
ANTECEDENTS:

Els primers aerogels que es van obtenir van de sílice i van ser sintetitzats per Kistler durant la dècada de 1930. El procés utilitzat s'iniciava amb la síntesi d'un hidrogel (gel on la fase líquida és aigua) obtingut a partir de la reacció entre el silicat de sodi i l'àcid clorhídric, posteriorment era necessari dur a terme un llarg procés de bescanvi per eliminar els ions de sodi i clor. Finalment s'havia de bescanviar el solvent (aigua) per etanol, procés força llarg, obtenint-ne un alcogel (gel on la fase líquida és un alcohol) que finalment seria assecat en condicions supercrítiques de l'alcohol corresponent.

Teichner i Nicholaon, a la dècada dels 1970, van dissenyar un segon mètode per obtenir gels de sílice, que no requeria de tants processos d'eliminació d'ions provinents dels reactius. Aquest mètode es basava en l'ús de precursors alcòxids (Si(OR)_4) que s'hidrolitzaven en presència d'un catalitzador àcid o bàsic, avantatge que ha fet que avui en dia sigui el mètode més utilitzat per a sintetitzar aerogels de sílice. Durant aquest procés tenen lloc tres reaccions:



La reacció d'hidròlisi del precursor de silici substitueix el grup alcòxid (OR) per un hidroxil (OH), posteriorment es produeixen les reaccions de condensació dels grups silanol que donaran lloc a la formació de la xarxa de sílice formada a partir d'enllaços Si-O-Si. La reacció estequiomètrica global és:



Tot i que l'estequiometria del procés requereix dos mols d'aigua per cada mol d'alcòxid, en la pràctica s'utilitzen quantitats molt superiors d'aigua ja

que si no s'obtenen reaccions incompletes, generant aerogels fràgils. D'altra banda, donat que els alcòxids són immiscibles en aigua, és necessari l'ús d'un segon solvent, normalment l'alcohol amb el mateix grup R que l'alcòxid per evitar tenir una mescla de diferents alcòxids a causa de l'esterificació. La cinètica del procés fa necessari l'ús de catalitzadors, normalment àcids o bàsics, per tal de reduir el temps necessari per obtenir el gel (temps de gelificació), que sense catalitzador pot requerir dies, fins i tot setmanes.

La bibliografia publicada sobre aerogels demostra que els paràmetres fixats durant la preparació i assecament supercrític determinaran les propietats i l'estructura del sòlid obtingut [13]. Els paràmetres que s'han de tenir en compte durant la preparació són: ràtio $H_2O:Si$, tipus i concentració del catalitzador (pH), solvents, temperatura i condicions de l'assecament supercrític (temperatura i pressió).

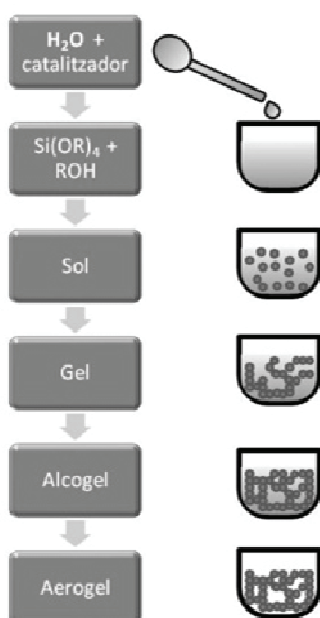


Figura 1.4.1. Esquema de la síntesi d'aerogels de sílice a partir d'alcòxids.

La síntesi d'aerogels de sílice a partir de precursors alcòxid pot dividir-se en dos mètodes en funció de com i quan s'addicionin els catalitzadors, ja que es pot fer en una o dues etapes. En la síntesi en un sol pas, el gel s'obté directament a partir de la mescla de reactius i catalitzadors. La síntesi en dos passos consisteix en utilitzar un catalitzador àcid per prepolimeritzar l'alcòxid en presència subestequiomètrica d'aigua que s'elimina per destil·lació, després la dissolució obtinguda s'ha de mantenir a temperatura baixa per tal d'evitar que segueixi avançant la reacció, després en un segon pas, cal afegir a la dissolució obtinguda una dissolució amb aigua i alcohol en medi bàsic, i és en aquest segon pas on s'arriba a la gelificació.

Un cop s'ha obtingut el corresponent gel, després del tractament d'envelliment, si s'escau, (que consisteix bàsicament en submergir el gel en una dissolució que afavoreix la conversió de les restes d'alcòxid no reaccionat, enfortint-se així la xarxa de sílice) és necessari eliminar els residus, majoritàriament d'aigua, que hi hagi al medi, ja que s'ha d'aconseguir que la fase líquida estigui composta per el solvent pur amb el qual es farà l'asseccament supercrític. Això es du a terme mitjançant bescanvis en solucions del solvent pur, l'elecció d'aquest solvent delimitarà les condicions de l'asseccament supercrític. Un cop obtingut l'alcogel, es procedeix a realitzar l'asseccament supercrític, on la fase líquida evoluciona a fluid supercrític i posteriorment a gas, mantenint-se inalterada la part sòlida, l' aerogel.

Fluid	Fórmula	T_c (°C)	P_c (bar)
Aigua	H ₂ O	374.1	220.4
Diòxid de Carboni	CO ₂	31.0	73,7
Acetona	(CH ₃) ₂ O	235.0	46,6
Metanol	CH ₃ OH	239.4	80,9
Etanol	C ₂ H ₅ OH	243.0	63,0

Taula 1.4.1. Relació de temperatura i pressió crítica (T_c i P_c respectivament) per als solvens més comuns utilitzats en la preparació d'aerogels.

Els precursors més comunament utilitzats són el TEOS (tetraetoxiortosilicat, R=CH₂CH₃) i el TMOS (tetrametoxiortosilicat, R=CH₃). Donat que els solvents a utilitzar per fer miscible l'alcòxid amb la dissolució aquosa haurien de ser etanol i metanol respectivament, és va elegir el TEOS com a precursor de silici per la baixa toxicitat de l'etanol enfront el metanol.

1.5. Suports estructurats: monòlits ceràmics

La major part de publicacions científiques on s'estudia la reformació catalítica de l'etanol utilitzen reactors catalítics de llit fix, on el catalitzador es troba en forma de pols, unes condicions que disten molt de les condicions necessàries per al seu ús final.

En canvi, l'ús d'**estructures monolítiques** en catàlisi heterogènia suposa un pas endavant respecte a l'ús de catalitzadors en pols i granulats ja que presenten un conjunt d'**avantatges** que s'enumeren a continuació [14]:

- Gran resistència mecànica.
- Gran superfície geomètrica.
- Flux de gasos uniforme.
- Baix coeficient d'expansió tèrmica (ceràmics).
- Major resistència a obturacions.
- Fàcil bescanvi/reposició.
- Sistema compacte que permet l'ús de velocitats espacials elevades.

Tots aquests avantatges suposen que es pugui treballar en condicions similars a la seva aplicació real, és per això que durant el últims anys s'ha observat un augment gairebé exponencial de les publicacions i de les patents en relació a aquest tipus de catalitzadors. Cal esmentar que per altra banda són sistemes molt més difícils de preparar i caracteritzar que els catalitzadors en pols.

Existeix una gran varietat de catalitzadors estructurats. D'entre els que tenen estructura monolítica (o tipus rusc d'abella) el més àmpliament utilitzat és la cordierita, $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$, que s'utilitza normalment en els catalitzadors dels vehicles de combustió. Per al seu ús en catàlisi és necessari recobrir els canals de l'estructura amb un material catalíticament actiu per a la reacció desitjada (que sol constar d'un suport i d'una fase activa).

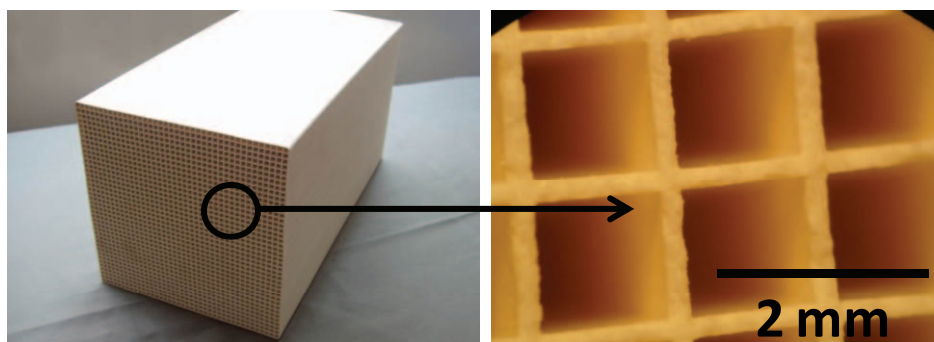


Figura 1.5.1. Fotografia i ampliació d'un monòlit ceràmic de cordierita de 400 cel.les per polsada quadrada (cpsi).

Existeixen una gran varietat de mètodes per recobrir les parets dels monòlits [15]. En general es pretén obtenir un recobriment que suposi un increment del 5-15% del pes inicial. En general es poden classificar els mètodes existents en:

- *Impregnació*: submergir el monòlit ceràmic en una dissolució (normalment aquosa) que conté compostos precursors (normalment sals) de la fase activa i/o el suport.
- *Deposició*: submergir el monòlit ceràmic en una dissolució que conté precursors de la fase activa i/o suport que es disposen sobre el monòlit degut a certs canvis en les condicions (pH, variació del volum per evaporació, etc.).
- *Adhesió*: submergir el monòlit ceràmic en una suspensió (normalment a mínim volum) d'un sòlid, prèviament preparat, que conté la fase activa i el suport.
- *Mètodes sol - gel*: es submergeix el monòlit ceràmic en una dissolució que conté precursors de la fase activa i/o suport que formen un gel (a vegades és necessari afegir un agent gelificant como l'alúmina o la sílice).

Per tal d'obtenir un recobriment el més uniforme possible és necessari realitzar un assecament total de les mostres sota rotació axial. Posteriorment es calcinarà el sistema i si el pes afegit no és suficient caldrà repetir el procés totes les vegades que calgui. Finalment, quan la fase activa és un metall, és habitual realitzar un tractament previ de reducció abans d'utilitzar el sistema en reacció.

1.6. Objectius de la tesi doctoral

El principal objectiu d'aquesta tesi doctoral és la preparació d'un sistema catalitzador amb aerogels de sílice capaç de reformar bioetanol amb la màxima eficiència (selectivitat i conversió) i durabilitat, a temperatures moderades en condicions de reacció que permetin la seva aplicació en sistemes reals (pressió, cicles de temperatura, etc).

Els objectius concrets a assolir són:

- Disseny i desenvolupament d'un nou procediment de síntesi (no descrit anteriorment a la bibliografia), que permeti recobrir monòlits ceràmics amb aerogels de composició Co-SiO_2 i CoM-SiO_2 (M=dopant).
- Realitzar tests de reacció ESR amb les mostres preparades en un ampli ventall de condicions de temperatura, pressió, càrrega de reactius, estudis dinàmics, etc.
- Comparació dels resultats obtinguts segons les variables de la síntesi i de les condicions de reacció. Analitzar críticament els punts a millorar del catalitzador, estudiar la seva caracterització amb diferents tècniques i proposar noves formulacions.
- Analitzar l'efecte de totes les modificacions realitzades, intentant establir relacions composició - estructura - propietat a partir de la caracterització abans i després d'utilitzar els diferents catalitzadors.
- Escollir el millor sistema catalitzador i estudiar la seva resposta en un sistema de generació d'hidrogen portàtil a partir d'un reactor catalític de membrana capaç d'alimentar una pila de combustible del tipus PEM.

1.7. Bibliografia

- [1] European Commission "Climate change european commission climate action" (11/2014).
- [2] Turner J.A., "Sustainable hydrogen production". *Science*, 305 (2004) 972-974.
- [3] Instituto Nacional de estadística "España en cifras 2015" (2015) 37.
- [4] Dresselhaus, M. S., et al. "Alternative energy technologies". *Nature* 414 (2001) 332-337.
- [5] Llorca, J. "El hidrógeno y nuestro futuro energético". Edicions UPC, 2010.
- [6] Orecchini, F. "The era of energy vectors". *International Journal of Hydronen Energy*, 31 (2006) 1951 -1954.
- [7] Huber, G.W., et al. "Synthesis of Transportation Fuel from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering". *Chemical Reviews*, 106 (2006) 4044-4098.
- [8] Contreras, J.L., et al. "Catalysts for H₂ production using ethanol steam reforming (a review)". *International Journal of Hydronen Energy*, 39 (2014) 18835-18853.
- [9] Llorca J., et al. "Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts". *Chemical Communications* 7 (2001) 641-642
- [10] Llorca J., et al. "Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming" *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 306-317
- [11] Llorca J., et al. "Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol". *Journal of Catalysis* 222 (2004) 470-480.
- [12] Espinal, R., et al. "Cobalt hydrotalcites as catalysts for bioethanol steam reforming. The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability". *Applied Catalysis B*, 127 (2012) 59-67
- [13] Soleimani A., et al. "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization". *Journal of Materials Processing Technology*, 199 (2008) 10-26.
- [14] Heck R.M., et al. "The application of monoliths for gas phase catalytic reactions". *Chemical Engineering Journal*, 82 (2001) 149-156
- [15] Nijhuis T. A., et al. "Preparation of monolithic catalysts" *Catalysis Reviews*, 43 (2001) 345-380

Capítol 2.

Preparació dels catalitzadors

L'objectiu d'aquest capítol és explicar, en primer lloc, de forma breu i concisa, el procediment que s'ha dut a terme per a preparar els catalitzadors d'aerogel sobre suports estructurats ceràmics. Tal i com s'ha esmentat anteriorment, les propietats dels aerogels a nivell de porositat i àrea superficial han de permetre una excel·lent dispersió de la fase activa a més d'una òptima difusió tant de reactius com de productes. Aquests aerogels s'han preparat amb diferents composicions químiques per tal d'optimitzar el comportament catalític en termes de selectivitat i conversió envers la reacció de ESR.

En segon lloc s'ha preparat una segona sèrie de catalitzadors, amb un mètode el més idèntic possible a l'anterior, però sense assecament supercrític, substituint per tant el recobriment d'aerogel per xerogel. Aquesta segona síntesi havia de permetre l'estudi de l'efecte de la porositat i àrea superficial en la reacció estudiada, però com després es discutirà, aquesta síntesi ha donat lloc també a una fase activa diferent.

Finalment, la tercera síntesi que s'ha realitzat, consisteix en la preparació de catalitzadors mitjançant síntesi hidrotermal, on les condicions de pressió i temperatura són semblants a les condicions de síntesi dels aerogels, fet que permet l'obtenció de la mateixa fase activa i, per tant, permet l'avaluació de l'efecte de la presència o no de l'aerogel d'una manera molt més fiable que en el cas dels xerogels.

2.1. Preparació dels suports ceràmics estructurats

S'han utilitzat monòlits de cordierita comercials, $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_3(\text{Si}_5\text{AlO}_{18})$, Corning Celcor® de paret fina (*thin-wall*, aproximadament 0,1 mm de gruix), de 400 cel·les per polsada quadrada (*cps*), és a dir, aproximadament 62 cel·les per centímetre quadrat.

Aquests monòlits han estat subministrats directament pel fabricant, per aquest motiu ha estat necessari adaptar-los a les dimensions del reactor que posteriorment s'ha utilitzat (descriu al capítol 4) abans de procedir al seu recobriment amb el material catalíticament actiu. En primer lloc s'ha tallat el monòlit comercial, de 9 cm de diàmetre i 15 cm de longitud, en seccions d'entre 1,8 i 2,2 cm de llarg utilitzant una serra de disc de diamant. En segon lloc, s'ha utilitzat una petita serra per tallar seccions cilíndriques de diàmetre aproximat 1,8 cm, és a dir, de 14 cel·les d'ample (156 cel·les per peça). A la figura 2.1.1 es mostren imatges del monòlit comercial original i dels monòlits retallats preparats al laboratori:

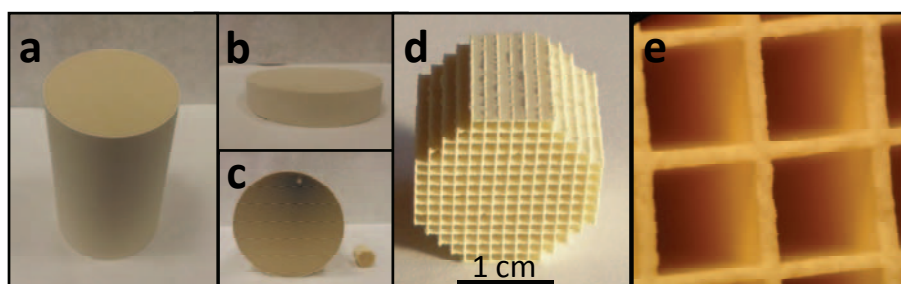


Figura 2.1.1. Imatges d'un monòlit comercial de cordierita Corning Celcor® (a), secció retallada de 1,8 cm de longitud (b), comparativa del monòlit comercial amb un monòlit retallat a escala 1,8 cm de longitud i 1,8 cm de diàmetre (c), monòlit retallat a 1,8 cm de diàmetre i longitud (d) i detall dels canals (e).

Un cop retallats els monòlits de la secció desitjada, s'ha procedit a la seva neteja, per tal d'eliminar els residus de la serra i les restes de cordierita en pols. Primer s'han netejat els monòlits en aigua, seguidament amb etanol i s'han assecat a l'estufa a 70 °C durant un mínim de 24 hores. Posteriorment s'han pesat tots els monòlits ja netejats amb una balança analítica.

En alguns casos, el monòlit utilitzat ha estat del fabricant Rauschert®, aquests monòlits presenten el mateix format (grandària dels canals i gruix de les parets) que els monòlits Corning Celcor®, però la cordierita dels monòlits Rauschert® té un contingut en Fe negligible (figura 2.1.2). No s'ha

observat cap diferència entre els monòlits dels dos fabricants un cop recoberts, ambdós han presentat un % de recobriment afegit molt similar tal i com s'observa en en els resultats que es mostren en aquest capítol.

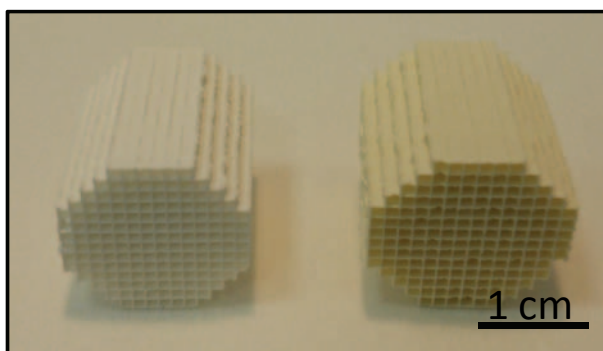


Figura 2.1.2. Fotografia de dos monòlits de cordierita de diferents fabricants, a l'esquerra de Rauschert® i a la dreta de Corning Celcor®.

2.2. Preparació de catalitzadors amb aerogels de sílice

Els aerogels són materials extremadament porosos, això causa que la seva estructura sigui extremadament vulnerable als líquids ja que aquests donen lloc a la formació de meniscos (interfase líquid-gas), generant una tensió a l'estructura porosa que provoca el seu col·lapse. Durant la preparació dels aerogels s'elimina el solvent de l'estructura del gel en condicions supercrítiques, evitant per tant l'existència de meniscos (el solvent passa de fase líquida a fluïd supercrític i aquest a fase gas). Si no és produeix l'assecat supercrític del gel, o bé un aerogel és immers en un líquid i es deixa assecar a l'aire, l'estructura de porus col·lapsa donant lloc a un material conegut com a xerogel, que presenta una àrea superficial molt inferior.

Per tant, és evident, que la preparació del recobriment de monòlits de cordierita amb aerogels s'ha de dur a terme in situ, és a dir, necessàriament la formació de l'aerogel i el procediment de recobriment han de tenir lloc simultàniament.

Ha estat necessari desenvolupar un mètode propi per a recobrir monòlits de cordierita amb una capa d'aerogel de sílice per tal de preparar la primera sèrie de catalitzadors, a causa de l'inexistència prèvia d'articles a la bibliografia sobre recobriment de suports ceràmics estructurats amb aerogels.

Els requisits que ha de complir el mètode de preparació són:

- El gel s'ha de formar in situ dins dels canals del monòlit per tal d'assegurar un recobriment adherent i el més homogeni possible.
- El temps de gelificació ha de ser raonablement curt, ja que els temps de gelificació dels aerogels poden variar entre pocs minuts i mesos, en aquest cas s'ha escollit un temps inferior a 30 minuts. Addicionalment també ha de ser reproducible, aquest punt delimitarà en gran mesura les variables experimentals de la síntesi de l'aerogel.
- S'ha de formar una pel·lícula d'aerogel sense obturacions dels canals del monòlit.
- Ha de permetre l'addició de la fase activa, el cobalt i d'altres additius.

L'estudi de la bibliografia reflexa l'existència fonamentalment de dues metodologies per a la síntesi d'aerogels de sílice:

- Síntesi en dos passos, on en primer lloc es prepolimeritza l'alcòxid en medi àcid i posteriorment s'afegeix una dissolució aquosa bàsica per finalitzar la gelificació.

- o Síntesi en un sol pas, on el gel s'obté directament a partir de la mescla de reactius i catalitzadors.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

a) Síntesi en dos passos

Aquest mètode de síntesi es troba àmpliament descrit a la referència [1]. La relació dels reactius utilitzats es mostra a la taula 2.1.1:

Reactiu	Nom	Fòrmula	Pes Molecular (g/mol)	Densitat d ₂₀ g/ml	Puresa	Fabricant
TEOS	tetraetoxisilicat	Si(OCH ₃ CH ₃) ₄	208,33	0,93	>98%	Fluka
EtOH	etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	0,79	>99,8%	Panreac
HCl	àcid clorhídric	HCl	36,46	1,18	35%	Panreac
H ₂ O	aigua	H ₂ O	18,01	1,00	>99,9%	Milipore
NH ₃	amoníac	NH ₃	17,03	0,90	30%	Panreac

Taula 2.2.1. Llistat de reactius utilitzats en la síntesi d'aerogels de sílice en dos passos.

El primer pas de la síntesi consisteix en l'addició gota a gota de 61 ml de TEOS sobre una solució prèviament preparada de 4,9 ml d'H₂O i 0,2 ml d'HCl 1M diluïts en 61 ml d'EtOH, en un matràs de fons rodó de 250 ml. La solució resultant presenta, per tant, una relació molar TEOS:H₂O:EtOH:HCl de 1:1:3,7:0,007, on la concentració d'aigua és subestequiomètrica, fet que permet el control de la polimerització del TEOS.

Un cop finalitzada l'addició del precursor, la mescla obtinguda s'escalfa a 60 °C sota agitació magnètica en un sistema de reflux durant 90 minuts.

A continuació es deixa refredar el sistema fins a temperatura ambient. La solució obtinguda és incolora i el volum final obtingut ha disminuït fins uns 112 ml (12% de disminució) i s'ha de conservar a 0 °C en un recipient segellat durant un mínim de 30 dies, on lentament finalitza la polimerització, aquesta preparació té una caducitat de 6 mesos i per assegurar la seva conservació ha de mantenir-se a la nevera. A partir d'ara la solució obtinguda s'anomenarà TEOS prepolimeritzat.

El segon pas consisteix en hidrolitzar el TEOS prepolimeritzat prèviament preparat. S'ha realitzat un estudi de la variació del temps de gelificació amb la concentració del catalitzador, en aquest cas NH₃, mantenint la resta de variables constants (temperatura i concentració dels reactius).

Es dilueix la quantitat desitjada de catalitzador (NH₃) en 8,9 ml d'H₂O i s'afegeix gota a gota sobre una solució de 5,9 ml de TEOS prepolimeritzat en 10,1 ml d'EtOH agitada magnèticament en un vas de precipitats. La temperatura del bany s'ha estabilitzat a 40 °C.

Un cop finalitzada l'addició, als 5 minuts es retira el nucli magnètic i si és el cas, s'addicionen els dos monòlits a recobrir que posteriorment seran extrets a diferents temps anteriors a la gelificació, per tal d'evitar la formació d'obturacions als canals.

La disminució de la concentració del catalitzador genera un augment exponencial del temps de gelificació, tal i com s'observa a la figura 2.1.1. El volum ideal de catalitzador es troba entre 0,04 i 0,05 ml, resultant un temps de gelificació al voltant de 30 minuts.

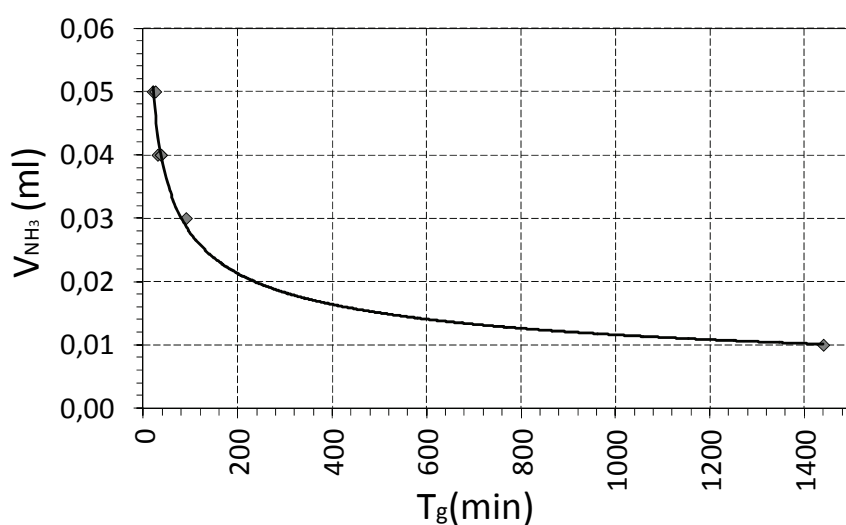


Figura 2.2.1. Evolució del temps de gelificació en funció del volum de catalitzador afegit.

Un cop extrets els monòlits s'han mantingut en atmosfera etanòlica o directament en etanol líquid, durant un mínim de 30 minuts sota rotació longitudinal a 60 rpm, per a garantir un recobriment total i homogeni de les parets del monòlit. Posteriorment s'han conservat en immersió en etanol absolut que s'ha bescanviat cada 24 hores durant un mínim de 3 dies.

Finalment s'ha procedit a l'impregnació amb el precursor de cobalt. Degut al pH bàsic romanent al gel s'ha produït la precipitació del precursor de cobalt, en forma d'hidròxid, que no s'ha distribuït de forma uniforme al gel de sílice. En aquest cas per tant, l'impregnació no és un mètode vàlid.

A la figura 2.2.2. es pot observar un resum del mètode:

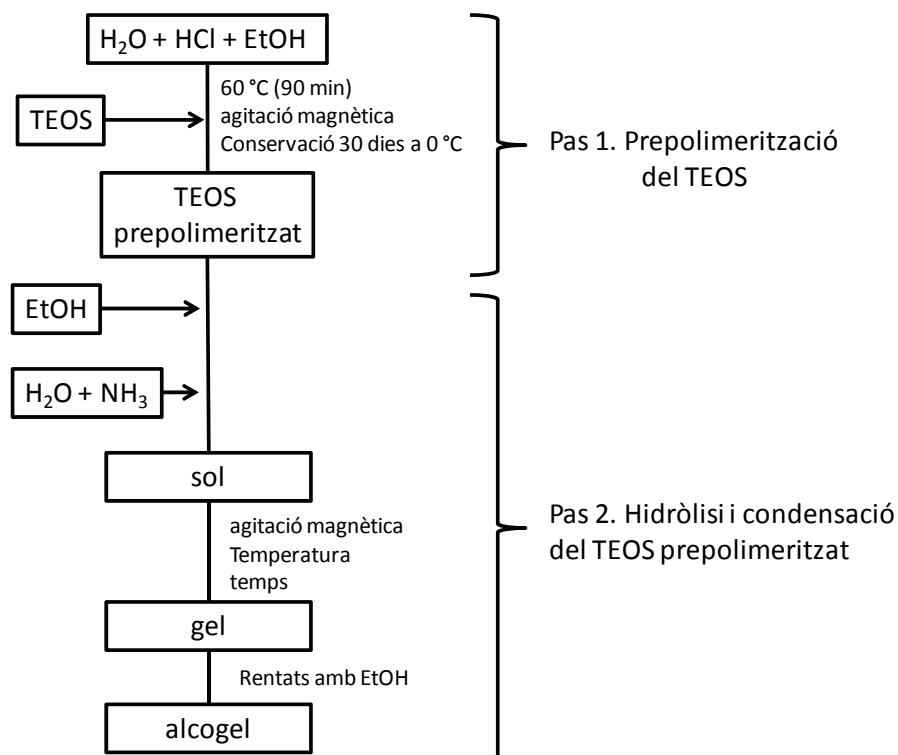


Figura 2.2.2. Esquema del mètode de síntesi de gels de sílice utilitzant TEOS com a precursor, en dos passos.

b) Síntesi en un pas

Degut a la dificultat d'afegir la fase activa en medi bàsic, s'ha procedit a desenvolupar un mètode de síntesi alternatiu (en un sol pas) en medi àcid.

Les condicions de la síntesi que s'han seleccionat com a punt de partida dins les referències existents a la bibliografia son les descrites a la referència [2], ja que presenten un curt temps de gelificació.

S'ha estudiat la variació del temps de gelificació en funció de la concentració dels catalitzadors mantenint constants la resta de variables (temperatura i concentracions de reactius).

Els reactius que s'han utilitzat durant la síntesi es mostren a la taula 2.2.2:

Reactiu	Nom	Fòrmula	Pes Molecular (g/mol)	Densitat d ₂₀ g/ml	Puresa	Fabricant
TEOS	tetraetoxiortosilicat	Si(OCH ₃ CH ₃) ₄	208,33	0,93	>98%	Fluka
EtOH	etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	0,79	>99,8%	Panreac
H ₂ O	aigua	H ₂ O	18,01	1,00	>99,9%	Milipore
HF	àcid fluorhídric	HF	20,01	1,38	0,48	Panreac
HNO ₃	àcid nítric	HNO ₃	63,01	1,16	60%	Panreac

Taula 2.2.2. Llistat de reactius utilitzats en la síntesi d'aerogels de sílice en un pas.

S'ha preparat una solució del volum desitjat de catalitzadors en 10 ml d'aigua desionitzada. En un segon vas de precipitats, s'han diluït 7,8 ml de TEOS en 12,2 ml d'EtOH. Un cop la temperatura del bany s'ha estabilitzat a 40 °C, s'ha col·locat el recipient amb el precursor de silici (per minimitzar evaporacions) amb rotació magnètica de 500 rpm. El material utilitzat ha estat de polietilè a causa de l'atac del HF als vidres de silicat.

S'ha afegit la solució catalitzadora sobre el precursor de silici, gota a gota. Un cop finalitzada l'addició s'ha posat en marxa el cronòmetre. Uns 10 minuts després s'ha retirat el nucli magnètic i s'han afegit els 2 monòlits de cordierita que han estat extrets abans de la gelificació amb una diferència de temps no superior a 1 minut.

Un cop ambdós monòlits han estat extrets, s'ha eliminat l'excés de sol a l'interior dels canals per evitar obturacions generades per la capil·laritat. S'han estudiat diferents mètodes per extreure el sol dels canals:

- Utilitzant un paper absorbent per un o els dos extrems del monòlit.
- Aplicant aire comprimit per un extrem.
- Per immersió en un bany d'ultrasons (en etanol absolut).
- Manualment, sacsejant el monòlit.

Les observacions amb lupa dels monòlits després de provar els diferents mètodes, han determinat que el mètode que permet l'obtenció d'un recobriment de gel més uniforme i amb cap (o pocs) canals obturats és l'extracció manual, simplement agitant bruscament els monòlits (figura 2.2.3). L'extracció amb paper absorbent no evita la formació de taps, tot i que disminueix la quantitat de sol als canals. L'aplicació d'aire comprimit sembla que deixa els canals sense gairebé res de sol a les parets. L'ús d'ultrasons provoca el despreniment del sol adherit a les parets.

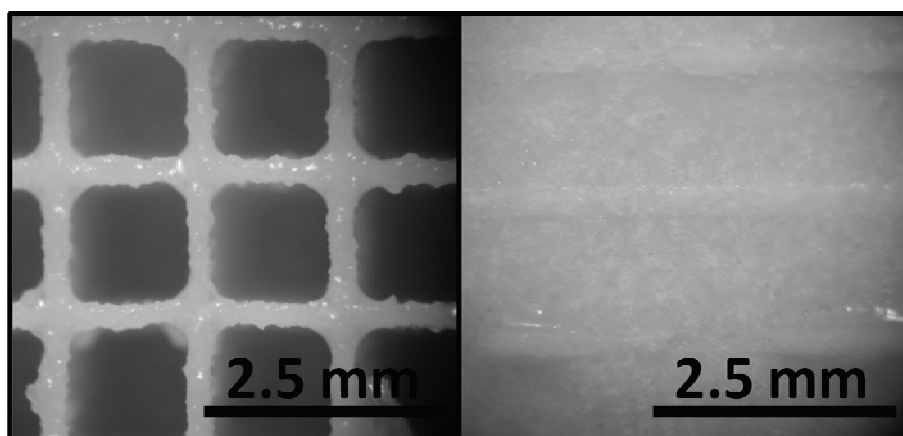


Figura 2.2.3. Imatge d'un monòlit recobert amb gel de sílice extret 1,5 minuts abans de la gelificació on s'ha extret l'excés de sol als canals manualment.

La variació del temps de gelificació en funció de la concentració dels catalitzadors es mostra a la figura 2.2.4:

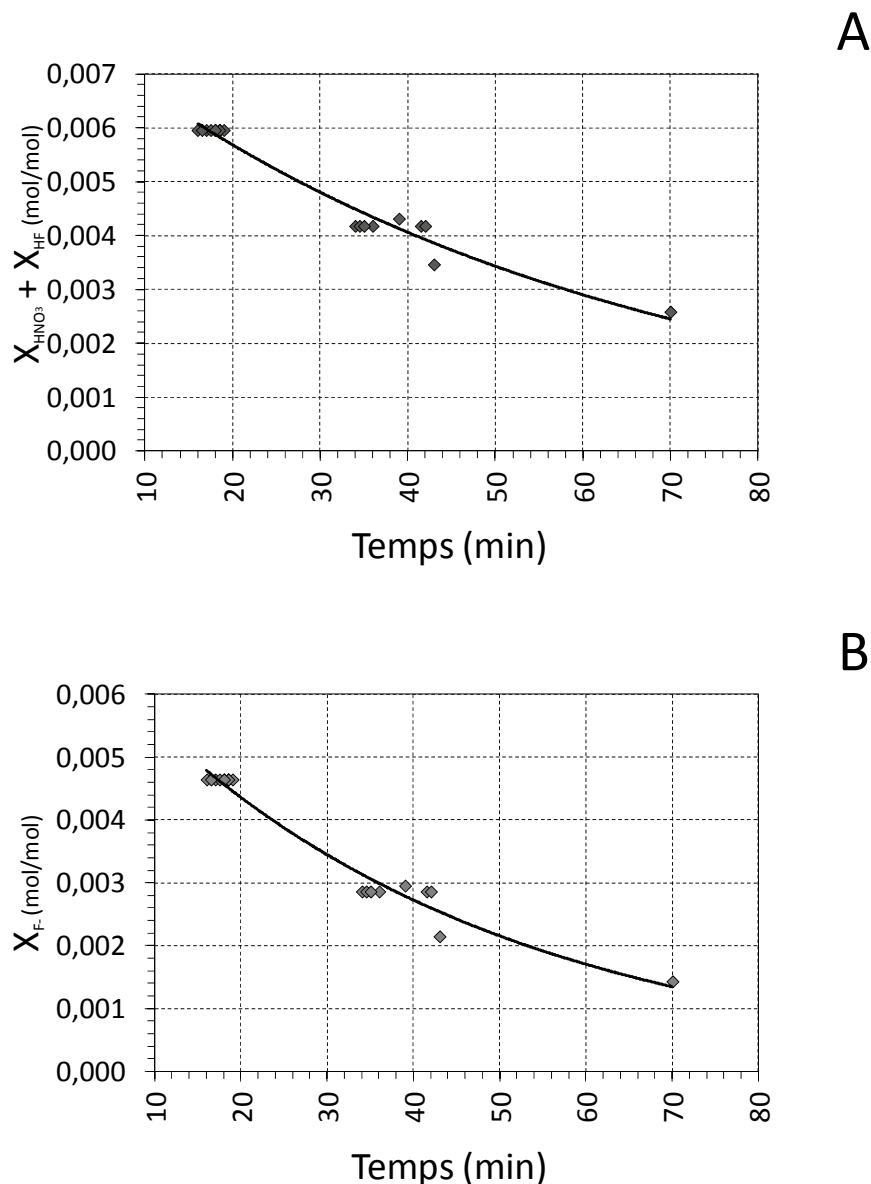


Figura 2.2.4. Variació del temps de gelificació en la síntesi d'un sol pas, en funció (a) de la fracció molar dels catalitzadors i (b) de la fracció molar de fluorurs.

El factor més influent en el temps de gelificació que s'ha observat és la concentració de fluorurs [3]. Recordem que per atac nucleofílic dels fluorurs sobre l'alcòxid es debilita l'enllaç Si-OR afavorint el posterior atac nucleofílic de l'aigua que transfereix un protó al grup -OR que s'elimina en forma de ROH (figura 2.2.5).

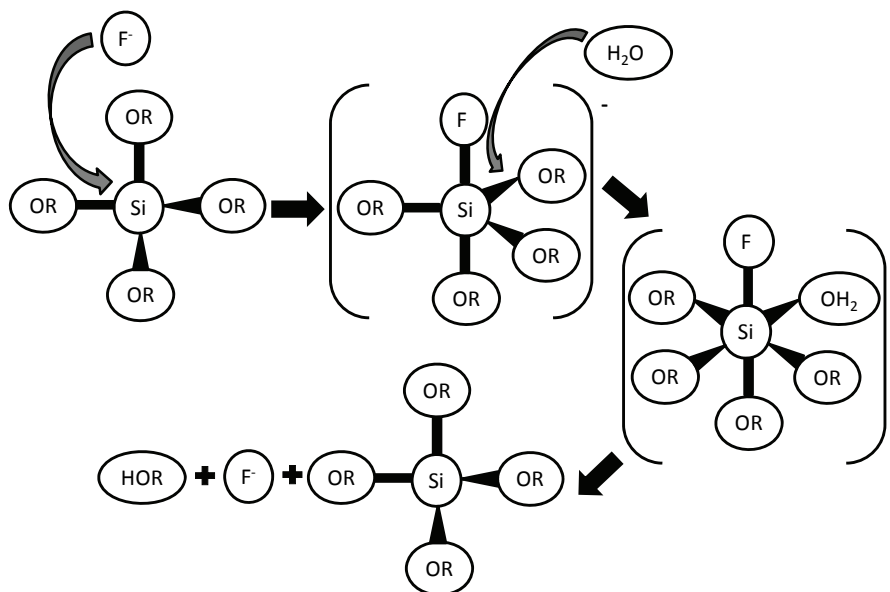


Figura 2.2.5. Esquema del mecanisme d'hidròlisi d'un alcòxid de silici en presència de fluorurs.

Les condicions escollides per a la preparació dels monòlits han estat aquelles on el temps de gelificació és de 18 ± 1 minuts, on l'addició de catalitzadors és de 0,08 ml de HNO_3 i 0,13 ml de HF, resultant un sol amb una relació molar TEOS: H_2O :EtOH:HF: HNO_3 de 16:6:1:0,11:0,03.

Un cop s'ha eliminat l'excés de sol dins dels canals dels monòlits i per assegurar la distribució homogènia als canals del catalitzador, aquests s'han introduït en una gàbia connectada a un motor a 75 rpm de gir (rotació longitudinal) en un recipient hermètic, en alguns casos directament en etanol absolut líquid (sèrie L) o bé en atmosfera saturada de vapor d'etanol (sèrie V), durant almenys 30 minuts. Posteriorment s'han conservat en immersió en etanol absolut que s'ha bescanviat cada 24 hores durant un mínim de 3 dies.

L'addició de la fase activa (Co, Co+Fe o Co+K) s'ha realitzat per impregnació en una dissolució etanòlica saturada amb nitrat de cobalt (aproximadament 0,6 M) durant un mínim de 24 hores, aquestes mostres s'anomenaran a partir d'ara com a AER-CoSi. Posteriorment, s'ha afegit a aquesta dissolució, a més del nitrat de Co, nitrat de Fe amb una relació molar de 10:1 respecte del nitrat de Co (mostres anomenades AER-CoFeSi). Finalment, s'ha afegit a aquesta dissolució, a més del nitrat de Co, nitrat de K amb una relació molar de 100:1 respecte del nitrat de Co (mostres anomenades AER-CoKSi).

Finalment, s'ha realitzat l'assecat supercrític d'alta temperatura de sis parelles de monòlits a les instal·lacions de MATGAS (ICMAB). Les condicions experimentals d'un dels assecats supercrítics d'alta pressió i temperatura realitzats es mostren a la figura 2.2.6.

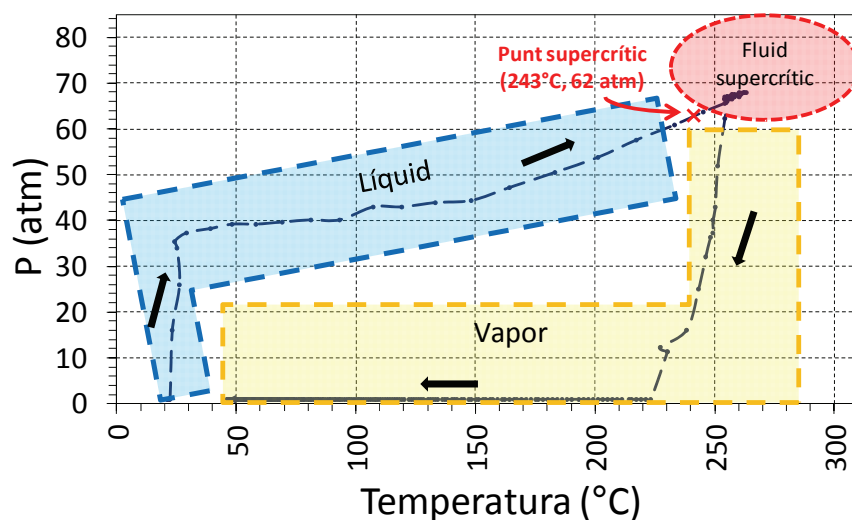


Figura 2.2.6. Variació de la pressió amb la temperatura durant els assecats supercrítics d'alta pressió (EtOH).

El mètode de la síntesi en un sol pas es resumeix a la figura 2.2.7:

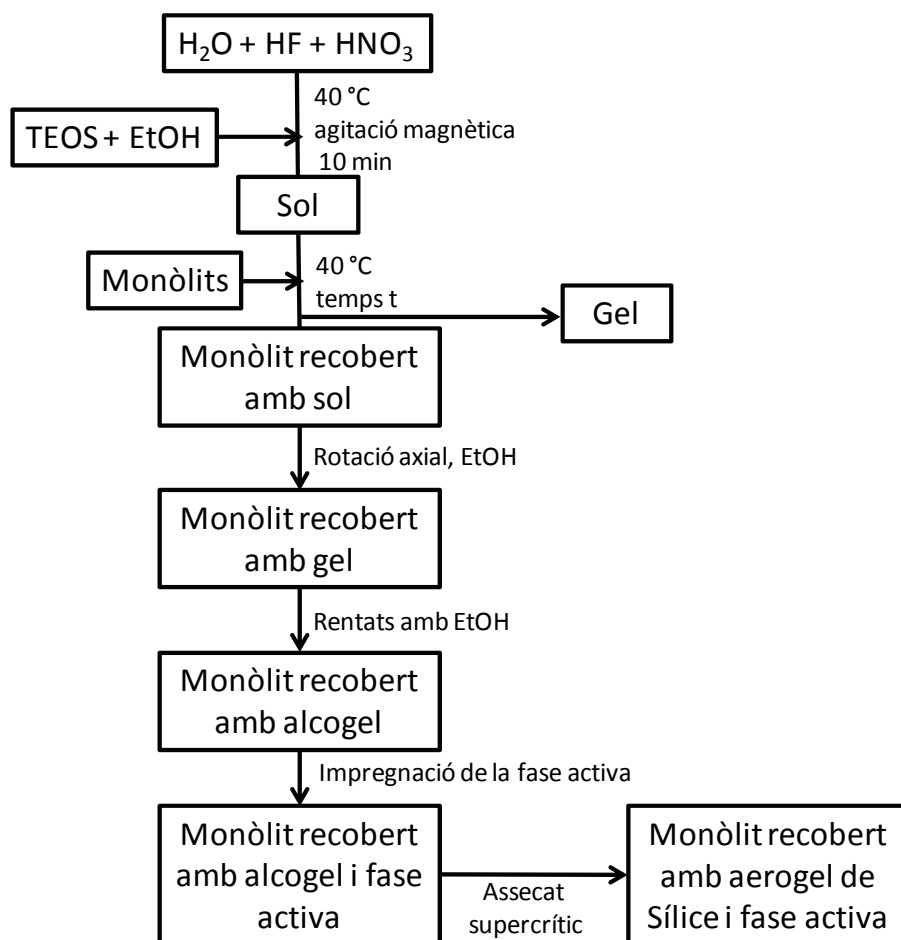


Figura 2.2.7. Esquema del mètode de síntesi de gels de sílice utilitzant TEOS com a precursor, en un sol pas.

Els monòlits obtinguts presenten un recobriment d'aerogel perfectament uniforme de color marró fosc com s'observa a la imatge:

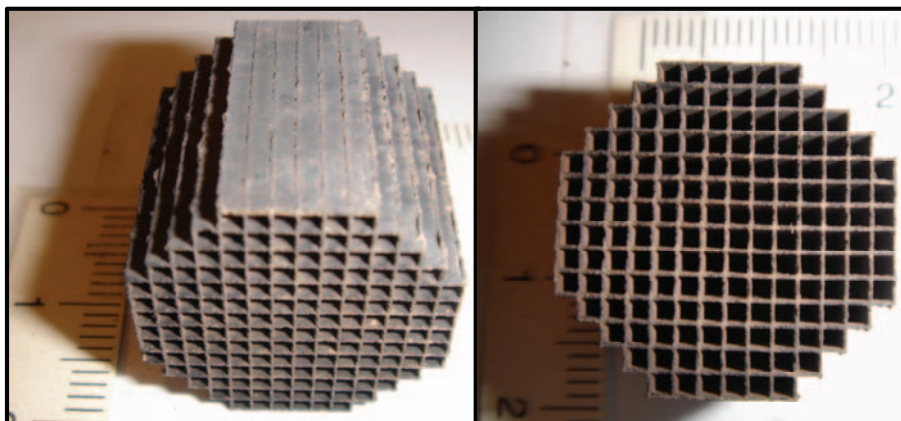


Figura 2.2.8. Imatges d'un monòlit recobert d'aerogel de la sèrie AER-CoSi.

Utilitzant aquest mètode s'han preparat diferents sèries de monòlits segons les condicions de gelificació (sota etanol líquid o vapor) i la composició de la fase activa (afegida per impregnació). La taula 2.2.3 mostra les sèries preparades i la figura 2.2.9 mostra una imatge amb un monòlit de cada sèrie.

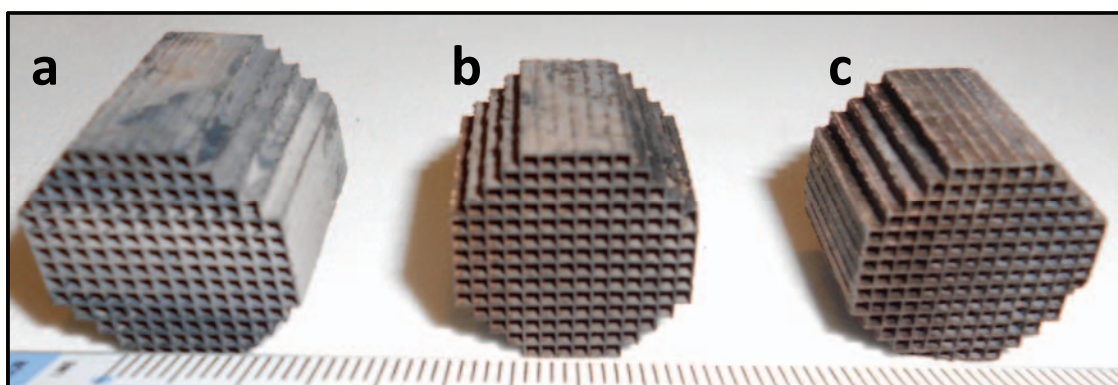


Figura 2.2.9. Fotografia de tres monòlits recoberts amb aerogel: AER-CoSi (a), AER-CoFeSi (b) i AER-CoKSi (c).

No s'ha observat cap relació entre el temps d'extracció envers el temps restant per a la gelificació total i el % de recobriment d'aerogel obtingut (figura 2.2.10). Aquest fet pot indicar que part de la pel·lícula de sol que roman al monòlit es torna a dissoldre al bany d'etanol abans de que finalitzi la gelificació i/o que el mètode d'extracció de l'excés de sol als canals sempre resulta en una pel·lícula molt semblant independentment de la viscositat (paràmetre que varia dràsticament a mesura que ens acostem al punt de gelificació).

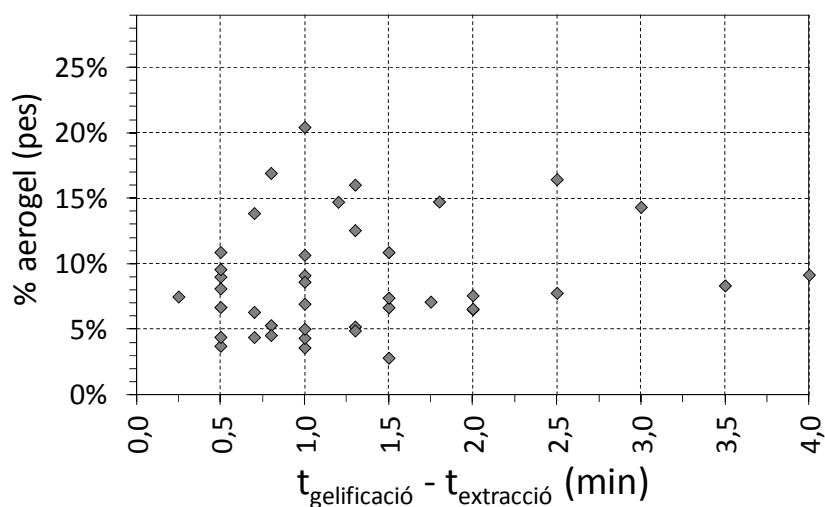


Figura 2.2.10. Evolució del % d'aerogel afegit (sèries AER-CoSi, AER-CoFeSi i AER-CoKSi) en funció de la diferència entre el temps de gelificació i el temps d'extracció.

Adicionalment també s'han preparat mostres d'aerogel en pols utilitzant el mateix mètode descrit però sense introduir monòlits per a la seva caracterització i també s'ha estudiat la validesa del mètode per a recobrir altres tipus de materials ceràmics (monòlits comercials de cordierita de la marca Rauschert®) i metàl·lics (microreactors amb plaques d'acer inoxidable) de diferent porositat i geometria **[4]** per al seu ús en altres tipus de sistemes de reacció.

Un resum de les mostres preparades amb aerogels de Co-Si es mostra a la taula 2.2.3.

Sèrie	Nº mostra	Pes afegit d'aerogel (g)	% aerogel (pes)	t _{gelificació} - t _{extracció} (min)
AER-CoSi(V)	1	0,211	8,1%	0,50
	2	0,271	10,7%	1,00
AER-CoSi(L)	1	0,068	2,8%	1,50
	2	0,154	6,5%	2,00
	3	0,160	6,7%	1,50
	4	0,162	6,6%	2,00
	5	0,084	3,7%	0,50
	6	0,080	3,6%	1,00
	7	0,232	9,0%	0,50
	8	0,100	4,5%	-0,50
	9	0,562	20,4%	1,00
	10	0,310	10,9%	0,50
	11	0,390	14,7%	1,80
	12	0,304	12,6%	1,30
	13	0,469	14,3%	3,00
	14	0,487	16,5%	2,50
	15	0,427	14,7%	1,20
	16	0,387	13,9%	0,70
	17	0,543	16,0%	1,30
	18	0,476	16,9%	0,80
AER-CoFeSi	1	0,118	5,2%	1,30
	2	0,137	5,3%	0,80
	3	0,119	4,9%	1,30
	4	0,111	4,6%	0,80
	5	0,115	4,3%	1,00
	6	0,137	4,4%	0,50
	7	0,116	5,0%	1,00
	8	0,107	4,4%	0,70
	9	0,175	6,3%	0,70
	10	0,175	6,7%	0,50
AER-CoKSi	1	0,173	8,3%	3,50
	2	0,196	9,2%	4,00
	3	0,207	9,1%	1,00
	4	0,218	9,6%	0,50
	5	0,186	10,9%	1,50
	6	0,196	8,6%	1,00
	7*	0,212	7,1%	1,75
	8*	0,221	7,5%	0,25
	9*	0,222	7,4%	1,50
	10*	0,216	6,9%	1,00
	11*	0,234	7,8%	2,50
	12*	0,229	7,6%	2,00

*Taula 2.2.3. Relació de les mostres preparades amb aerogels de sílice.
monòlit de cordierita comercial del fabricant Rauschert®

2.3. Preparació de catalitzadors amb xerogels de sílice

Amb la finalitat d'avaluar l'efecte de l'àrea superficial i la porositat en el comportament catalític dels catalitzadors anteriorment preparats, AER-CoSi, s'ha preparat una sèrie de monòlits recoberts amb xerogels de sílice i cobalt, anomenats XER-CoSi.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

En primer lloc s'ha preparat una sèrie de mostres de manera similar a la sèrie anàloga d'aerogels però prescindint de l'última etapa d'assecat supercrític. Aquest mètode ha estat descartat degut a l'escassa adherència observada en les mostres obtingudes, durant l'etapa d'assecamment a l'aire la major part del xerogel present es desprén del monòlit, per tant ha estat necessari dissenyar un mètode alternatiu per adherir el xerogel al monòlit de cordierita.

D'entre els mètodes coneguts per a recobrir monòlits ceràmics, s'ha elegit el *washcoating* [5], donat que ha permès utilitzar com a material de partida un gel preparat en les mateixes condicions als aerogels als quals s'ha comparat la mostra posteriorment (preparat a partir d'un sol de relació molar $\text{TEOS:H}_2\text{O:EtOH:HF:HNO}_3$ de 16:6:1:0,11:0,03 que ha estat impregnat amb una dissolució aproximadament 0,6 M de nitrat de Co). La pols rosada obtinguda ha estat triturada per a facilitar la seva posterior adhesió al monòlit.

El mètode del *washcoating* que s'ha utilitzat consisteix en les següents etapes:

1. Preparació d'una dispersió del catalitzador (xerogel de Si i Co) en la mínima quantitat de solvent (etanol absolut).
2. Immersió del monòlit en la dispersió.
3. Evaporació del solvent, sota rotació axial a 70 °C.
4. Repetició de les etapes anteriors fins a obtenir el pes de catalitzador desitjat.
5. Calcinació del monòlit obtingut a 400 °C (4h).

De forma esquemàtica el mètode es mostra a la figura 2.3.1.:

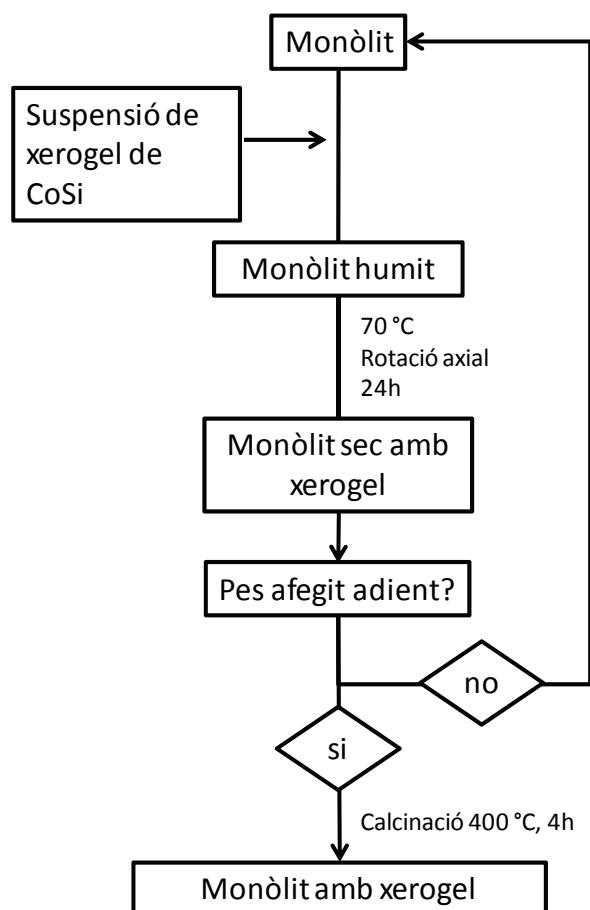


Figura 2.3.1. Esquema del mètode de recobriment de monòlits amb xerogels de CoSi.

S'han preparat dues mostres dins de la sèrie XER-CoSi, el pes afegit després de cada immersió es mostra a continuació:

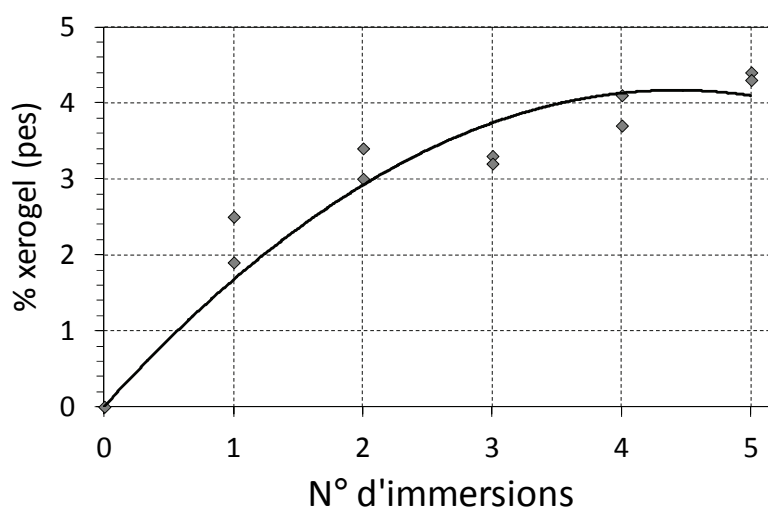


Figura 2.3.2. Evolució del % de recobriment afegit després de cada immersió durant el procés de washcoating en les mostres XER-CoSi.

Sèrie	N° mostra	Immersió	% xerogel (pes)	Pes afegit de xerogel (g)
XER-CoSi	1	1	2,50	0,059
		2	3,40	0,081
		3	3,30	0,080
		4	4,10	0,099
		5	4,40	0,107
	2	1	1,90	0,046
		2	3,00	0,074
		3	3,20	0,080
		4	3,70	0,093
		5	4,30	0,107

Taula 2.3.1. Relació de % de recobriment afegit després de cada immersió durant el procés de washcoating en les mostres XER-CoSi.

2.4. Preparació de catalitzadors amb talcs de sílice i cobalt

La síntesi de monòlits XER-CoSi conté com a fase activa òxid de cobalt, Co_3O_4 , donat que durant el procés de síntesi no s'han donat les condicions de pressió i temperatura per a la formació de la fase present a les sèries d'aerogel AER-CoSi, AER-CoFeSi i AER-CoKSi, que és un talc de cobalt i sílice; aquest fet s'analitza en detall al capítol 3. D'altra banda, la calcinació de les mostres AER-CoSi no evoluciona cap a òxid de cobalt, tal i com també es mostra al capítol 3.

L'objectiu del tercer mètode de síntesi és obtenir una mescla de sílice i talc de cobalt similar a la sèrie AER-CoSi en termes de composició però diferent en termes de dispersió de la fase activa, porositat i àrea superficial, per tal de poder avaluar el paper de l'aerogel en el comportament catalític envers la ESR.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

a) Síntesi hidrotermal convencional

En primer lloc s'ha preparat una sèrie de catalitzadors utilitzant el mètode hidrotermal convencional in situ, que s'ha anomenat HT-CoSi. Com a punt de partida s'ha utilitzat la referència [6], on es mostren imatges TEM de la fase de talc de cobalt, $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, en forma de nanoestructures molt homogènies.

Amb la finalitat de posar a punt el mètode de síntesi, en primer lloc s'ha procedit a la síntesi seguint la recepta de la referència bibliogràfica anteriorment esmentada, sense afegir cap monòlit, però reduint el volum de solvents de 25 ml a 10 ml. A la següent taula es mostren els reactius utilitzats:

Reactiu	Nom	Fòrmula	Pes Molecular (g/mol)	Densitat d ₂₀ g/ml	Puresa	Fabricant
Na_2SiO_3	silicat de sodi	Na_2SiO_3	122,07	1,35	>35%	Panreac
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	nitrat de cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,04	1,87	>99%	Panreac
EtOH	etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	0,79	>99,8%	Panreac
H_2O	aigua	H_2O	18,01	1,00	>99,9%	Milipore

Taula 2.4.1. Llistat de reactius utilitzats en la síntesi hidrotermal convencional de talcs de sílice.

El mètode es resumeix a la figura 2.4.1. El primer pas és dissoldre 0,50 g de nitrat de cobalt hexahidratat en 6,7 ml d'etanol i 3,3 ml d'aigua, donant lloc a una dissolució de color rosat, sobre la qual s'addiciona gota a gota el

silicat de sodi donant lloc a un precipitat blau verdós en forma d'esferes (ja que precipita en contactar amb la dissolució). La relació molar $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Na_2SiO_3 és de 1:1,46, per tant, s'ha treballat amb un 9% d'excés de silicat de sodi, per obtenir un màxim de 0,28 g de talc de cobalt.

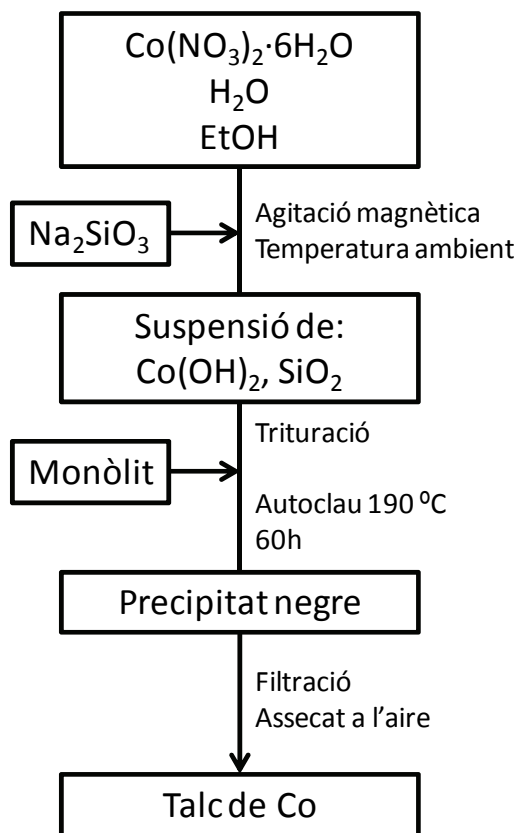


Figura 2.4.1. Esquema del mètode de síntesi hidrotermal convencional

En el segon pas, la mescla obtinguda es tritura i es traspassa en un autoclau que s'introdueix en una mufla. En una primera etapa del tractament tèrmic la mufla s'ha escalfat a 2 °C/min fins assolir els 190 °C, temperatura que s'ha mantingut durant 60 hores, a partir de les quals s'ha deixat refredar l'autoclau lentament dins del forn.

S'ha obtingut un sòlid negre i un solució groguenca, s'ha separat el sòlid per filtració i s'ha netejat diverses vegades amb aigua desionitzada. Un cop filtrat s'ha assecat a l'estufa a 70 °C. S'ha obtingut un rendiment del 74% (0,21 g).

Aquest mètode s'ha provat exactament com s'ha descrit anteriorment però introduint monòlits i s'ha aconseguit recobrir-los de manera uniforme formant-se una fina capa de material negre dipositat sobre la superfície ceràmica.

Sèrie	Nº mostra	Pes afegit (g)	% recobriment (pes)
HT-CoSi	1	0,053	5,4%
	2	0,050	6,4%

Taula 2.4.2. Llistat dels catalitzadors preparats amb síntesi hidrotermal convencional in situ.

Posteriorment, s'ha provat de desenvolupar un segon mètode on s'ha modificat l'estratègia a seguir per a recobrir els monòlits. En primer lloc s'ha dipositat sílice col·loïdal mitjançant washcoating sobre els monòlits de cordierita, i en segon lloc sintetitzat el talc basant-se en la síntesi descrita a la referència [7].

El monòlit presenta un 2,85 % en pes de sílice després de la calcinació (una sola etapa de washcoating), corresponent a uns 0,0217 g de SiO₂. El monòlit s'ha introduït a l'autoclau on s'ha afegit una dissolució resultant de l'addició de 0,0174 g de NaOH i 0,026 g de Co(NO₃)₂·6H₂O en 10 ml de H₂O. Inicialment la dissolució ha esdevingut lleugerament groga i sobre el monòlit s'ha observat un precipitat verd. S'ha realitzat un tractament tèrmic de 24 hores a 295 °C amb una rampa d'escalfament de 2 °C/min i refredament posterior dins de la mufla.

El monòlit obtingut no ha presentat cap canvi estimable de pes ni cap variació del color, per tant no ha resultat ser un mètode viable.

b) Síntesi hidrotermal assistida amb microones

L'ús d'un sistema de síntesi hidrotermal amb microones permet accelerar el procés de síntesi de dies a poques hores.

L'escalfament convencional d'un autoclau per a dur a terme una síntesi hidrotermal és lent i ineficient ja que està limitat per la conductivitat tèrmica de tots els materials que envolten la dissolució. D'altra banda l'escalfament amb microones és ràpid i directe. La transmissió directa de l'energia mitjançant processos de rotació de dipols o conducció iònica genera superescalfament localitzat a les molècules de la dissolució (reactius i solvents), produint instantàniament un ràpid increment general de la temperatura i també l'acceleració de certes reaccions químiques [8], en el nostre cas, de formació de talc de Co i silici.

Aquesta síntesi s'ha realitzat a les instal·lacions del grup de recerca Greencat de la Universitat Rovira i Virgili (URV) utilitzant un equip Milestone Advanced Microwave Labstation. L'equip de microones que s'ha utilitzat consta d'un carrusel amb 6 portamostres de fins a 40 ml que poden ser agitats magnèticament. En el primer portamostres s'ha controlat la temperatura amb una sonda, que es manté homogènia a tots els reactors gràcies a la rotació del carrusel dins de l'equip.

Per motius de seguretat, no s'han utilitzat exactament les mateixes quantitats d'etanol i aigua que a la referència bibliogràfica [6]. S'ha reduït la proporció a 1:2 (a la referència 1:4), ja que de no fer-ho es podria generar una sobrepressió al reactor durant la síntesi, per tant, donat que el volum total ha estat de 40 ml, s'han introduït 13,3 i 26,7 ml respectivament a cada reactor.

S'ha mantingut un 10% d'excés de silicat de sodi (9,14% a la referència bibliogràfica) i la quantitat de nitrat de cobalt s'ha calculat considerant que es vol un 10% de recobriment del monòlit (dos monòlits per reactor), que el pes promig de cada monòlit és de 2,2 g i que l'eficiència del recobriment és d'un 50%. Dels càlculs ha resultat que les quantitats ha dissoldre en cada reactor eren de 2,79 g de Na_2SiO_3 i 1,59 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Novament ha estat necessari triturar la mescla abans d'introduir-la al reactor donada la precipitació del silicat. Un cop finalitzat el tractament tèrmic les mostres s'han filtrat i netejat amb acetona. Finalment s'han assecat a l'estufa a 80 °C. També s'han realitzat experiments en pols per al seu anàlisi i caracterització.

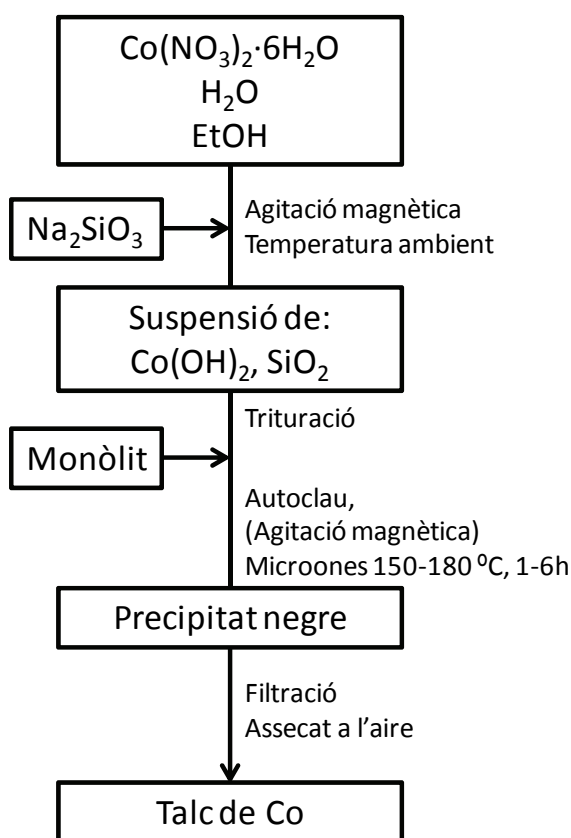


Figura 2.4.1. Esquema del mètode de síntesi hidrotermal assistida amb microones

En primer lloc s'ha procedit a la síntesi sense monòlits (taula 2.4.3), per tal de caracteritzar la pols obtinguda i així poder d'optimitzar les condicions

experimentals de la síntesi (temperatura i temps). La caracterització d'aquestes mostres es mostra al capítol 3.

Sèrie	Nº mostra	Temperatura (°C)	Agitació magnètica	Temps (h)
HT-CoSi (mic) <i>pols</i>	1	180	si	2
	2	180	no	2
	3	180	si	4
	4	180	no	4
	5	180	si	6
	6	180	no	6
	7	150	si	4
	8	150	no	4
	9	150	si	6
	10	150	no	6

Taula 2.4.3. Llistat de les mostres en pols preparades amb síntesi hidrotermal assistida amb microones.

Un cop caracteritzades les mostres en pols, s'han fixat les condicions de síntesi òptimes en 180 °C, 6 hores i amb agitació magnètica. D'altra banda, l'anàlisi per difracció de raigs X i FTIR també ha revelat que la fase resultant no és únicament una mescla de sílice i talc de cobalt, ja que també s'ha detectat la presència Co_3O_4 . Per aquest motiu ha estat necessari afegir al mètode la purga prèvia del reactor amb nitrogen gas, per procurar minimitzar la presència d'aire al reactor i minimitzar la formació d'òxids de cobalt.

Ha estat necessari dissenyar un suport de tefló que elevi el monòlit dins del reactor per permetre l'agitació magnètica sense fer malbé el monòlit, tot i que això ha provocat que el número de monòlits que es poden posar dins del reactor sigui només d'un.

Posteriorment, s'ha provat de dissenyar un mètode on en una primera etapa s'ha recobert el monòlit de cordierita amb sílice per washcoating amb nanosilica comercial (Degussa Aerosil 2000) i silicat de sodi (ha estat necessari extreure l'excés de silicat dins dels canals amb aire comprimit, degut a la seva elevada viscositat). En una segona etapa, s'ha repetit el procediment de síntesi hidrotermal assistida amb microones descrit anteriorment. Amb aquest mètode es pretén dispersar el talc sobre una capa de sílice del mode més semblant possible als monòlits de la sèrie AER-CoSi.

Totes les mostres obtingudes (taula 2.4.4) han presentat un recobriment homogeni de color negre (figura 2.4.3).

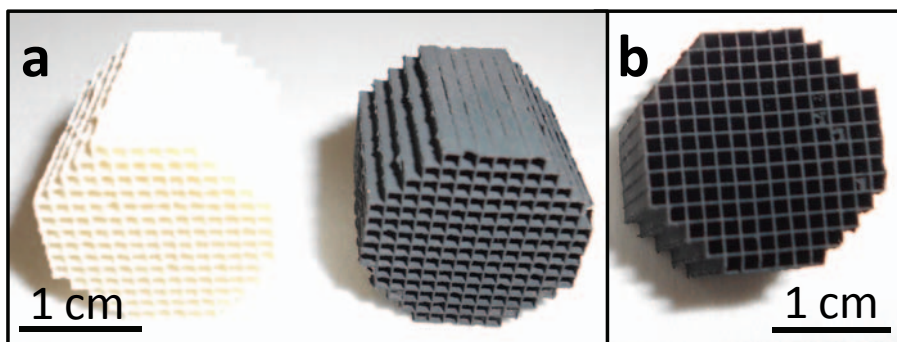


Figura 2.4.3. Imatge de la comparativa d'un monòlit sense recobriment (a-esquerra) i d'un monòlit de la sèrie HT-CoSi(mic) (a-dreta i b).

Sèrie	Nº mostra	Monòlit recobert prèviament	Pes afegit (g)	% recobriment (pes)
HT-CoSi (mic) monòlits	1	-	0,187	6,9%
	2	-	0,186	7,5%
	3	-	0,168	6,5%
	4*	-	0,171	5,8%
	5*	-	0,175	6,0%
	6	-	0,102	4,5%
	7	nanosílca (0,141g)	0,313	11,9%
	8	nanosílca (0,134g)	0,341	11,8%
	9	silicat (0,241g)	0,348	14,3%
	10	silicat (0,241g)	0,373	14,5%

Taula 2.4.4. Llistat dels monòlits recoberts de talc obtingut amb síntesi hidrotermal assistida amb microones.

*monòlit de cordierita comercial del fabricant Rauschert®

2.5. Bibliografia

- [1] Moner-Girona, M. (2002). *Silica aerogels: synthesis and characterization*. Tesi doctoral, Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona i Institut de Ciència de Materials de Barcelona-CSIC.
- [2] Silva, R.F., Vasconcelos, W.L. "Influence of processing variables on the pore structure of silica gels obtained with tetraethylorthosilicate". *Materials Research*, 2: 3 (1999) 197-200.
- [3] Brinker, C.J., Scherrer, G.W. *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego (USA): Academic Press (1990) p.119.
- [4] Cristiano, G. (2010). *Producción de hidrógeno en microreactores mediante reformado con vapor de bioetanol*. Projecte final de carrera, Departament d'Enginyeria Química, Universitat Politècnica de Catalunya.
- [5] Nijhuis, T.A., Beers, A.E.W., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn, F., Moulijn, J.A. "Preparation of monolithic catalysts". *Catalysis Reviews* 43: 4 (2001) 345-380.
- [6] Zhang, G., Zhao, Y., Tao, F., Li, H. "Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of nano-cobalt silicate hydroxide for supercapacitor". *Journal of Power Sources* 161 (2006) 723-729.
- [7] Bruce, L.A., Sanders, J.V., Turney, T.W. "Hydrothermal synthesis and characterization of cobalt clays". *Clays and Clay Minerals* 34: 1 (1986) 25-36.
- [8] Hayes, B.L. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*. Matthews (USA): CEM Publishing (2002) p. 11-27.

Capítol 3.

Caracterització (I): prèvia a reacció

En aquest capítol es mostra la caracterització de les mostres preparades, del monòlit recobert o del recobriment en pols, abans de reacció.

En primer lloc s'ha avaluat si s'ha obtingut un recobriment altament porós i fortament adherit al monòlit de cordierita. Per a aquest estudi s'ha utilitzat un test vibracional per a mesurar l'adherència i s'ha mesurat l'isoterma d'adsorció-desorció de N₂ a 77 K per a determinar la porositat i l'àrea superficial.

En segon lloc, s'ha determinat la composició química i s'han identificat les diferents espècies químiques presents al recobriment catalític. S'han analitzat les mostres mitjançant fluorescència de raigs X per a determinar la composició elemental, també amb difracció de raigs X per tal de determinar les fases cristal·lines presents (en angle rasant en el cas dels monòlits recoberts) i també s'han analitzat les mostres en pols per tal de minimitzar l'interferència del suport ceràmic. Els resultats obtinguts s'han verificat amb espectroscòpia d'infraroig i d'ultravioleta-visible.

Posteriorment s'ha estudiat la seva microestructura mitjançant tècniques de microscopia electrònica d'escombratge (SEM) i de transmissió (TEM). L'estudi de la microestructura realitzat al SEM s'ha ampliat utilitzant tècniques complementàries com la determinació de la composició elemental amb raigs X (EDX) i l'estudi en profunditat de la mostra utilitzant feix d'ions focalitzats (FIB).

Finalment s'ha estudiat la composició química de la superfície del catalitzador i l'estat d'oxidació de les fases actives amb un espectròmetre fotoelèctric de raigs X (XPS).

3.1. Adherència del recobriment al monòlit, porositat i àrea superficial

ASSAIG D'ADHERÈNCIA

L'adherència del recobriment al suport ceràmic resulta indispensable de cara a la viabilitat en una posterior aplicació pràctica del catalitzador, per això, s'ha avaluat aquesta propietat en primer lloc. L'adherència del recobriment al monòlit de cordierita s'ha estudiat mitjançant un assaig de vibració en sec utilitzant un acceleròmetre Brüel & Kjaer 4370. Una alternativa a aquest mètode és l'ús d'ultrasons, aquest segon mètode requereix de la immersió de la mostra en líquids, per tant s'ha desestimat aquesta via degut a la no possibilitat d'assecar l'aerogel entre etapes per a poder pesar-lo sense modificar les seves propietats estructurals.

El test s'ha efectuat subjectant la mostra amb un suport mecànic de tal manera que aquesta es mou solidàriament amb l'altaveu que es controlat per l'acceleròmetre.

Les variables de l'assaig realitzat es mostren a la taula 3.1.1:

Sector	Freqüència (Hz)	Acceleració (G)	Temps (min)
1	20	2	30
2	50	2	30
3	50	5	30
4	50	10	30
5	50	25	30
6	50	25	180

Taula 3.1.1. Relació de les condicions del test d'adherència

Les mostres han estat pesades a l'inici i al final de cada sector amb una balança de precisió analítica.

Els resultats obtinguts per a les mostres AER-CoSi(L), AER-CoSi(V) i XER-CoSi, es mostren a la taula 3.1.2 i gràficament a la figura 3.1.1:

Sector	AER-CoSi(L)	AER-CoSi(V)	XER-CoSi
1	0,3%	3,9%	3,0%
2	9,9%	6,2%	7,2%
3	14,6%	6,7%	8,0%
4	15,1%	7,2%	8,3%
5	17,6%	7,9%	11,8%
6	19,9%	14,1%	20,2%

Taula 3.1.2. Relació del % màssic de recobriment perdut durant cadascuna de les etapes del test d'adherència

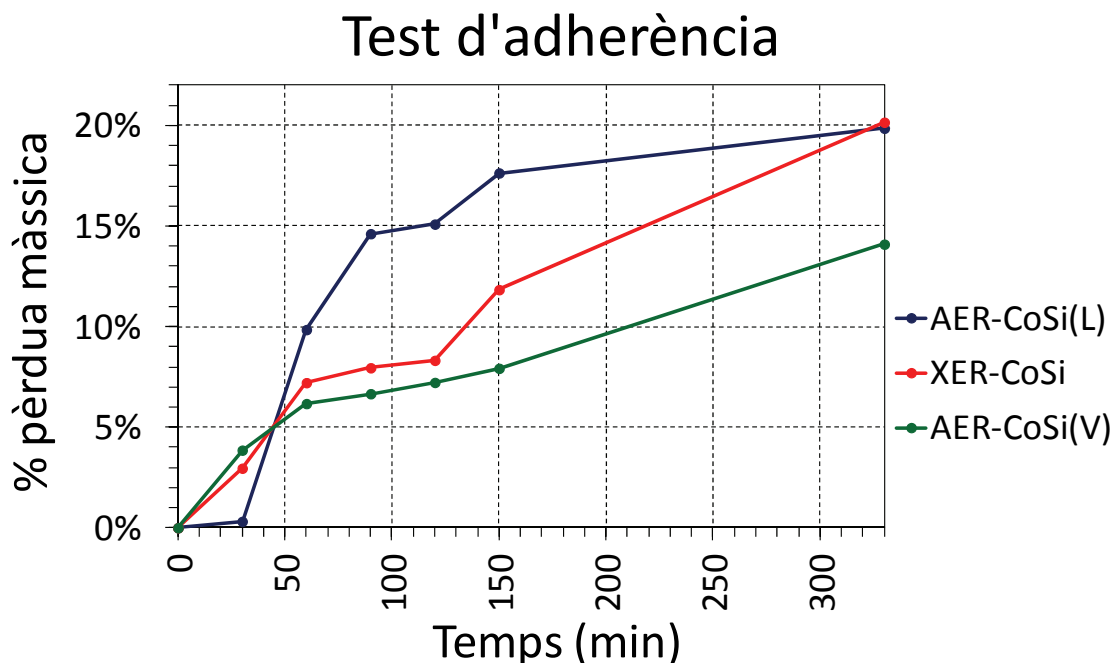


Figura 3.1.1. Evolució del % màssic de recobriment perdut envers el temps durant el test d'adherència

S'observa una pèrdua de recobriment semblant a les mostres AER-CoSi(L) i XER-CoSi després de finalitzar l'assaig, aproximadament un 20% de pèrdua. La mostra que ha mantingut més massa de recobriment en finalitzar l'assaig ha estat AER-CoSi(V), amb un 14% de pèrdua. Aquesta pèrdua de massa és petita tenint en compte les condicions de l'assaig i permet assegurar la seva aplicació en entorns mòbils.

Les mostres més resistents a l'efecte de les vibracions en les condicions més exigents (sector 6) han estat els aerogels. S'ha demostrat que la resistència dels recobriments a les vibracions, en monòlits ceràmics, depèn de la grandària de partícula, a menor grandària millor resistència [1]. Per tant probablement els aerogels presentin una menor mida de partícula que els xerogels, addicionalment els aerogels són polímers, amb enllaços químics que connecten cadenes/partícules, el que molt probablement millora també la seva resistència mecànica i el recobriment s'ha sintetitzat directament sobre el suport, no com el xerogel que s'ha dipositat per *washcoating*.

POROSITAT I ÀREA SUPERFICIAL

L'elevada porositat i àrea superficial dels aerogels facilita la transferència de massa del catalitzador i per tant s'espera que millori el seu comportament en reacció, fet que ha determinat la seva elecció com a suports per a dispersar la fase activa del catalitzador.

La mesura de la grandària dels porus (mètode BJH, Barret-Joyner-Halenda) així com de l'àrea superficial (mètode BET, Brunauer-Emmett-Teller) s'ha realitzat utilitzant un equip Micromeritics ASAP 2000. Els resultats obtinguts per a les mostres de xerogel i aerogel es mostren a continuació a la taula 3.1.3:

Mostra	BET àrea superficial (m ² /g)	Diàmetre de porus (nm)
XER-CoSi	280	8,2
AER-CoSi (L)	645	18,9

Taula 3.1.3. Àrea superficial i diàmetre promig de porus per a les mostres XER-CoSi, AER-CoSi(L) i AER-CoFeSi.

Els aerogels de Co-Si mostren àrees superfícials elevades, típiques dels aerogels, entre 500 i 1.100 m²/g [2-3], que disminueixen a mesura que el contingut en Co augmenta [4].

La mostra d'aerogel, AER-CoSi (L), ha mostrat una àrea superficial notablement superior a la mostra anàloga en composició de xerogel, XER-CoSi, de l'ordre de 2,3 vegades superior. Paral·lelament el diàmetre promig dels porus també ha estat superior en la mostra d'aerogel, disminuint de 18,9 a 8,2 nm de l'aerogel al xerogel.

3.2. Composició química i estructura cristal·lina

COMPOSICIÓ QUÍMICA: FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X (XRF)

La composició química del recobriment s'ha determinat mitjançant fluorescència de raigs X (XRF) utilitzant un equip Phillips PW2400.

Mostra	SiO ₂	Co	Fe
AER-CoSi(L)	1,00	0,29	0,00
AER-CoFeSi	1,00	0,22	0,03

Taula 3.2.1. Relació atòmica de Co i Fe respecte a SiO₂ determinada mitjançant XRF per a mostres en pols d'aerogel de CoSi i CoFeSi.

El contingut en Co a la mostra AER-CoSi(L) representa el 22% en pes. La mostra AER-CoFeSi presenta un 18% de Co i un 2% de Fe en pes, amb una relació atòmica Co:Fe de 7,8:1.

IDENTIFICACIÓ DE FASES CRISTAL·LINES: DIFRACCIÓ DE RAIGS X (DRX)

Tot i que els aerogels són materials amorfs, i per tant, no presenten pics ens els difractogrames de raigs X, la fase activa del catalitzador és possible que es presenti en forma de sòlid cristal·lí o parcialment cristal·lí, és per això, que s'ha procedit a l'anàlisi cristal·logràfic del material mitjançant difracció de raigs X.

En primer lloc s'han estudiat els monòlits mitjançant DRX, amb i sense recobriment.

A la figura 3.2.1 es mostren els resultats obtinguts. Només s'ha observat un pic diferenciat de la cordierita, de major intensitat a l'esperada, aproximadament a un angle 2θ de 37° , que pot correspondre a Co₃O₄, en les mostres de XER-CoSi i AER-CoSi(V). Es troba marcat amb una ▼ a la figura anterior [patró 65-3103]. En la mostra AER-CoSi(L) s'observa un petit pic aproximadament a 35° (marcat amb ○) que no es correspon amb cap òxid o fase metàl·lica del cobalt, però sí pot ser degut a la presència d'altres compostos de cobalt com silicats o hidròxids.

Els resultats obtinguts no han permès la determinació del compost on es troba la fase activa dins de l'aerogel o el xerogel suportat a la cordierita, aquest fet es deu a l'elevada intensitat del senyal de la cordierita envers a la resta de senyals, a l'aparició d'una senyal a angles baixos a causa de la presència de l'aerogel, a la fluorescència generada a causa del Co que

agumenta el nivell del soroll (font de raigs X de Cu $K\alpha$) i a la baixa concentració i/o grandària de les partícules de fase activa.

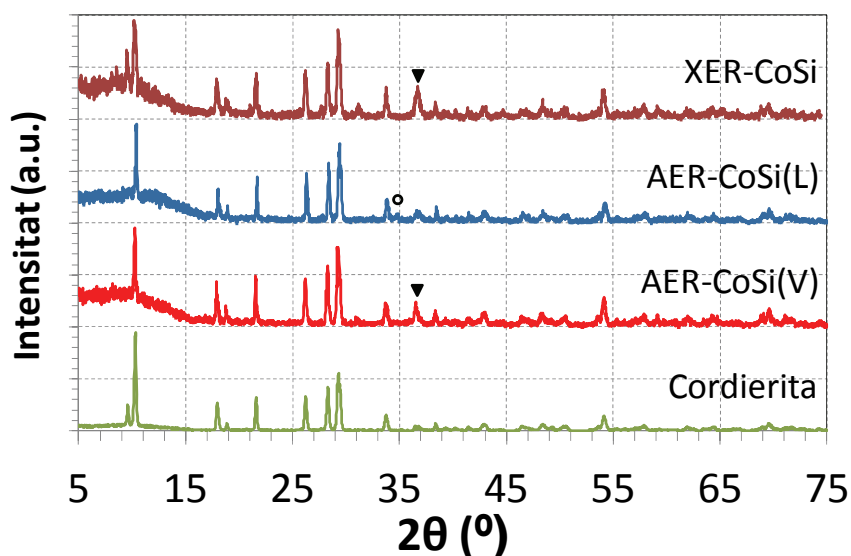


Figura 3.2.1. Difractogrames obtinguts per als monòlits sense recobriment (cordierita), amb aerogel (mostres AER-CoSi(V) i AER-CoSi(L)) i amb xerogel (XER-CoSi).

S'han analitzat les mostres en pols de materials preparats en les mateixes condicions que els recobriments, però sense monòlit, per tal d'eliminar l'interferència generada per la cordierita. Els difractogrames obtinguts per a les mostres d'aerogel en pols de AER-CoSi(L) i AER-CoFeSi es motren a la figura 3.2.2:

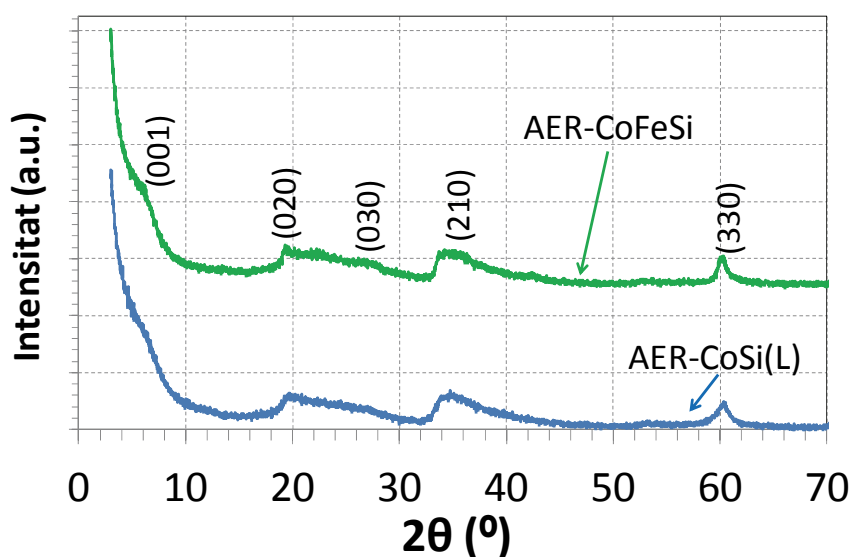


Figura 3.2.2. Difractogrames obtinguts per a mostres en pols d'aerogel AER-CoSi(L) i AER-CoFeSi.

Ambdós difractogrames corresponen a un fase amb un grau baix de cristal·linitat, tot i que no és totalment amorfa. S'ha identificat aquesta fase com a $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$, a partir d'ara talc de Co [5], i donada l'existència d'altres compostos semblants s'ha demostrat la neutralitat del compost mitjançant ultravioleta visible. En cap cas s'observa la presència de nanopartícules cristal·lines (òxids o metalls). L'addició de Fe no provoca una variació en el difractograma, per tant aquest es troba o bé dins del mateix compost, substituint parcialment el Co, o bé en un segon compost amorf.

El talc de cobalt és un compost d'estructura ortoròmbica [6-7] en forma de làmines apilades, el grau de cristal·linitat depèn fortament de les condicions de la síntesi. Als talcs, el metall divalent, en aquest cas Co o bé Co i Fe, ocupa posicions octaèdriques [8-9]. L'estructura del talc de Co es mostra a la figura 3.2.3:

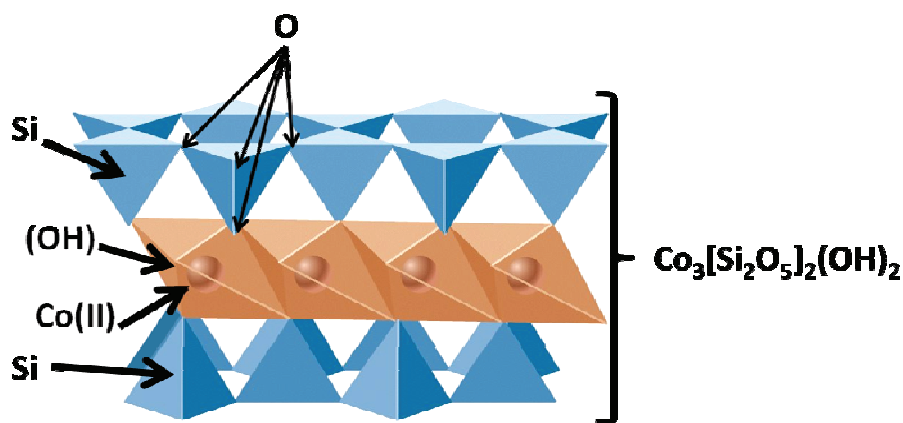


Figura 3.2.3. Esquema de l'estructura del talc de Co.

El primer pic, que apareix a 9° correspon a l'espaiat del pla (001), per tant correspon a la distància interlaminar. L'espaiat interlaminar depèn del grau d'hidratació, per tant aquest senyal no ha d'aparèixer necessàriament a la mateixa posició que altres referències o patrons [10]. A continuació s'observa un senyal molt ampli entre 20 i 30° , que conté els plans (020) i (003) a $19,3$ i $24,7^\circ$ respectivament. El senyal a $35,6^\circ$ correspon al pla (210), s'observa com la senyal més intensa. Per últim apareix una senyal aproximadament a $60,3^\circ$ que conté la difracció del pla (330).

Posteriorment s'ha sintetitzat el mateix material, talc de cobalt, però sense l'aerogel, mitjançant la síntesi hidrotermal, per a poder avaluar l'efecte de l'aerogel en la reacció estudiada (ESR). Els difractogrames obtinguts per a les mostres en pols de la síntesi hidrotermal (convencional i assistida en microones) es mostren a la figura 3.2.4:

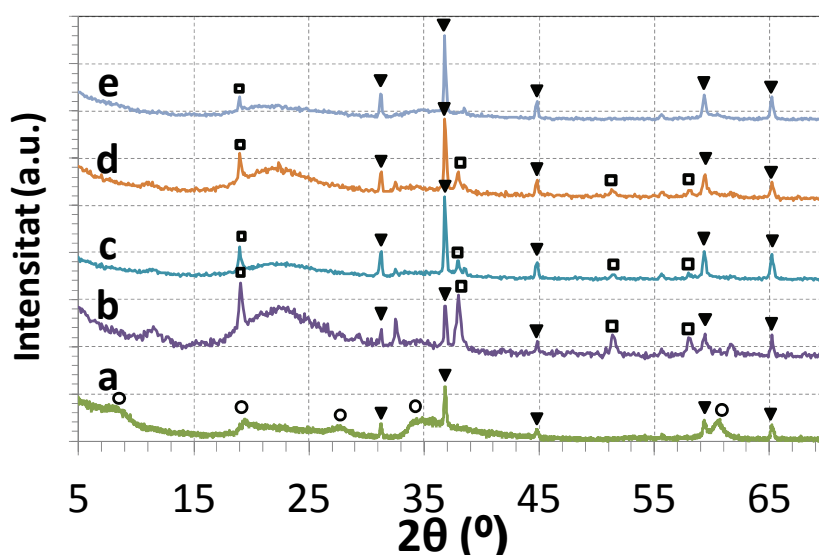


Figura 3.2.4. Difractogrames obtinguts per a mostres en pols obtingudes mitjançant síntesi hidrotermal (a) HT-CoSi i amb síntesi assistida amb microones a 180 °C durant 1h (b), 2h (c), 4h (d) i 6h (e). ▼ Co_3O_4 (65-3103), ○ Talc de Co (21-0871), ◻ $\text{Co}(\text{OH})_2$ (45-0031).

En la síntesi hidrotermal convencional s'han identificat dues fases a la mostra, en primer lloc una fase de baixa cristal·linitat, el talc de cobalt, i en segon lloc una fase cristal·lina, el Co_3O_4 .

La síntesi assistida amb microones s'ha analitzat després de diferents temps de reacció, en tots els casos la mostra ha estat agitada a 180 °C. Després d'una hora de reacció s'observa una gran contribució d'hidròxid de cobalt (II), $\text{Co}(\text{OH})_2$, òxid mixte de Cobalt, Co_3O_4 i una fase amorfa entre 20 i 25 °C (el silicat de sodi polimeritza en presència d'etanol). A mesura que augmenta el temps de reacció l'hidròxid s'observa en menor grau, fins a desaparèixer després de 6h de reacció, d'altra banda la fase amorfa també disminueix, mentre que l'òxid mixte de Co segueix present. No s'observa cap senyal relacionada amb el talc de cobalt, pot ser a causa d'un menor creixement de les partícules de talc degut al menor temps de reacció en comparació amb la síntesi hidrotermal, el que produeix una disminució en l'intensitat del senyals al difractograma, la seva presència s'ha demostrat mitjançant microscopia electrònica.

IDENTIFICACIÓ DEL TIPUS DE TALC: UV-VIS

Existeixen diferents tipus d'estructures laminars amb difractogrames similars que, donada la baixa cristal·linitat de l'estructura, es poden confondre fàcilment. Per tal de demostrar la neutralitat del talc, s'ha realitzat un bescanvi iònic amb una solució de $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$ (EDA=etilendiamina, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), paral·lelament s'ha calibrat un equip UV-VIS amb font a 546 nm de longitud d'ona fixa, amb una resolució

de 3 decimals, amb diferents solucions de $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$ entre 0,0005 i 0,01M, i s'ha calculat una recta de calibrat:

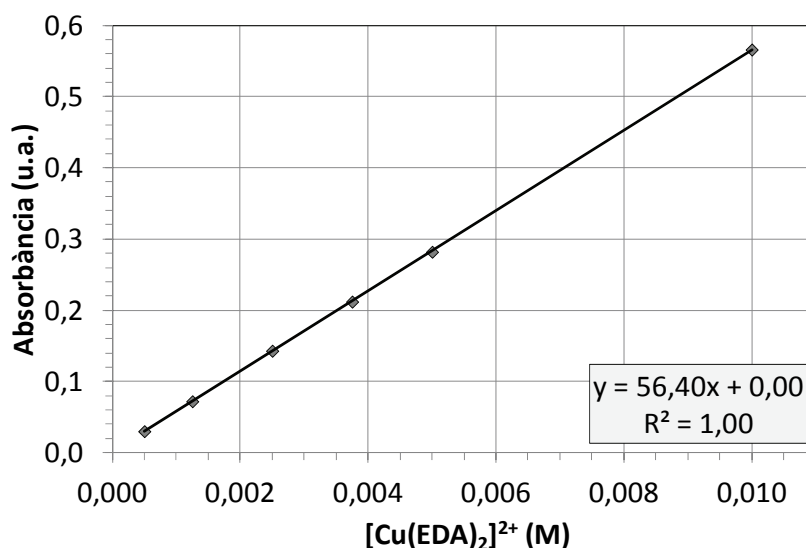


Figura 3.2.5. Recta de calibrat absorbància UV-VIS (546nm) envers la concentració de $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$.

La mostra de talc de cobalt (mescla de talc de cobalt, Co_3O_4) obtingut per síntesi assistida amb microones a 180 °C, 6h en agitació (0,3001g) s'ha mesclat durant 30 minuts en agitació magnètica amb 5 ml de dissolució 0,05M de complex de Cu, i s'ha afegit aigua desionitzada fins a 25 ml. Posteriorment s'ha centrifugat la suspensió obtinguda, i s'ha rentat i filtrat el sòlid restant 4 vegades. En un matràs aforat s'ha afegit aigua a la dissolució obtinguda fins a 100 ml.

Com a màxim, si no hi ha interacció amb el complex $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$, la resposta obtinguda en cas de que no hi hagi interacció, i per tant càrrega al compost laminar, ha de ser aproximadament d'absorbància 0,135, que correspon a una solució de concentració 0,0025M.

Finalment s'ha mesurat l'absorció en UV-VIS de la solució obtinguda, s'ha obtingut un resultat de 0,137 d'absorbància, per tant la mostra no presenta una interacció significativa amb el complex de Cu, és a dir, és un sòlid format per llàmines neutres, el talc de Co, $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2[\text{OH}]_2$.

ESPECTROSCÒPIA INFRAROJA:

S'han estudiat amb espectroscòpia infraroja (FTIR) mostres d'aerogel, xerogel i talc de Co. A la figura 3.2.6 es mostren els resultats obtinguts, en dues regions d'interés [11-13].

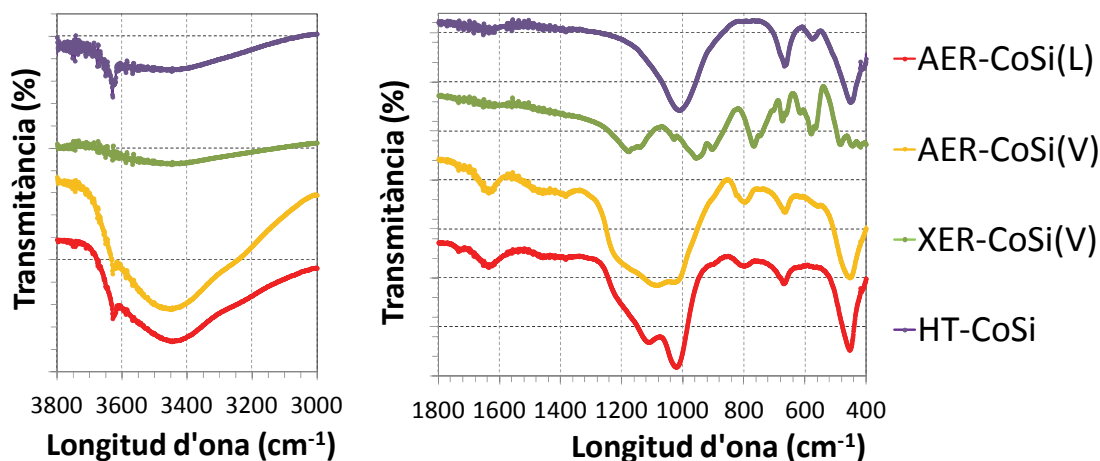


Figura 3.2.6. Espectres FTIR en les regions $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (A) i $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ (B).

En primer lloc s'ha analitzat la regió corresponent al *stretching* dels grups hidroxils (figura 3.2.6.a). S'observa una banda molt ampla que apareix en els aerogels centrada a 3450 cm^{-1} , associada a molècules d'aigua enllaçades feblement als -OH de la superfície (mitjançant ponts d'H). Aquests grups -OH són molt més nombrosos en el cas dels aerogels degut a la presència d'aerogel de Si, que té una gran quantitat de grups -OH superficials. També s'observa una segona banda molt més estreta sobre 3625 cm^{-1} , associada als *stretchings* dels -OH del talc de Co (només en les mostres d'aerogel i talc hidrotermal, el xerogel no conté talc i per tant no presenta aquesta banda).

La segona regió d'interés és aquella entre 1800 i 400 cm^{-1} (figura 3.2.6.b). La senyal a 1640 cm^{-1} correspon al *bending* dels -OH de molècules d'aigua enllaçades feblement als -OH de la superfície (mitjançant ponts d'H), apareix només en els aerogels que presenten una gran quantitat de grups -OH superficial.

Els *stretchings* Si-O s'han observat a 1020 cm^{-1} en les mostres amb talc de Co (AER-CoSi(V), AER-CoSi(L) i HT-CoSi). Addicionalment també s'observen els *stretchings* Si-O a 1110 cm^{-1} del SiO_2 en les mostres AER-CoSi(V), AER-CoSi(L) i XER-CoSi que tenen SiO_2 en forma d'aerogel o xerogel.

La senyal a 670 cm^{-1} correspon al *bending* Si-O-Co del talc de cobalt (present en les mostres AER-CoSi(V), AER-CoSi(L) i HT-CoSi), que no s'ha de confondre amb la senyal a 664 cm^{-1} que correspon al *stretching* Co-O del Co_3O_4 (present a les mostres XER-CoSi i HT-CoSi).

3.3. Anàlisi microestructural (I): microscopia electrònica d'escombratge (SEM)

S'han estudiat els catalitzadors monolítics abans de reacció per tal d'identificar les microestructures presents a la superfície mitjançant SEM, també s'han realitzat anàlisis composicionals mitjançant EDX, puntuals i d'àrea. En alguns casos s'han realitzat atacs a la mostra amb FIB per tal d'avaluar la variació de la composició amb la profunditat i també per poder mesurar el gruix del recobriment. Els equips utilitzats com SEM-EDX ha estat un Hitachi S-2300 i com a SEM-EDX i FIB un Zeiss Neon-40.

En primer lloc s'ha estudiat la microestructura d'un monòlit sense cap recobriment. A la figura 3.3.1 es mostres quatre imatges de SEM a diferents magnificacions:

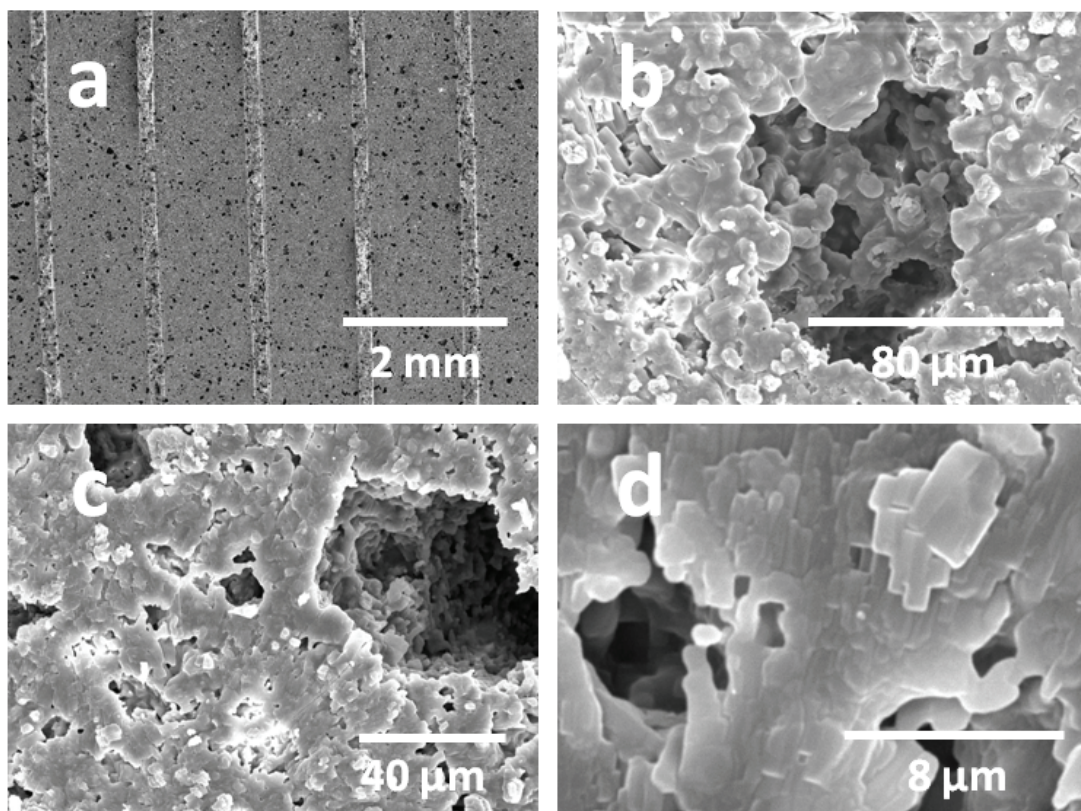


Figura 3.3.1. Imatges SEM d'un monòlit de cordierita sense cap recobriment.

La **cordierita** presenta una microestructura en capes [14], s'observa porositat abundant en un rang ampli de grandària, de poques micres de diàmetre fins a les cent micres. Aquest estudi s'ha realitzat amb la finalitat d'identificar les zones sense recobriment en les mostres amb catalitzador en cas de que aquest no sigui total.

A la figura 3.3.2.a es mostra la superfície d'un canal de la mostra **XER-CoSi**, després de ser calcinada a 400 °C. L'estructura típica de la cordierita no s'observa, per tant el recobriment és complet, i suficientment gruixut però no tant com per a tancar els porus del monòlit. No s'ha observat cap zona sense recobriment o obturada per excés de recobriment.

Les imatges mostren un aglomerat de partícules de gran varietat de grandària (2.3.2. b i c). Es poden distingir dos tipus de partícules diferenciades, unes més poligonals de gran varietat de mida (entre 1 i 10 μm) i d'altres amb forma arrodonida (figura 2.3.2.d) de grandària molt semblant entre sí (aproximadament 1,5 μm). No s'observa cap microestructura típica del Co_3O_4 , en forma de cub.

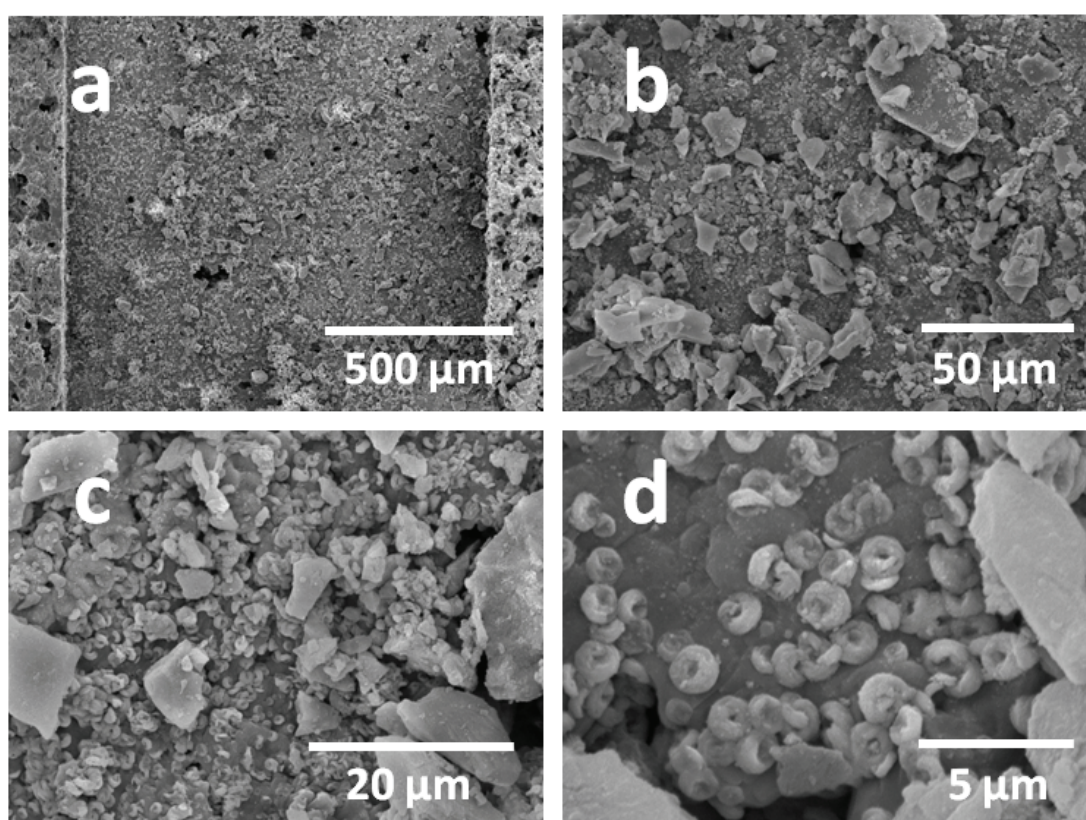


Figura 3.3.2. Imatges SEM d'un monòlit de cordierita recobert amb xerogel, mostra XER-CoSi.

A la figura 3.3.3 es mostren les mesures realitzades per SEM a la mostra **AER-CoSi(V)**. Alguns canals d'aquest monòlit presenten taps, tot i que en ser el recobriment molt porós permetrien el pas de gasos a través d'ells, es poden observar a la figura (3.3.2.a), la cobertura de la cordierita és total i homogènia excepte en la zona dels taps. La microestructura observada difereix molt de la del xerogel. S'observa una matriu altament porosa que cobreix la totalitat de la cordierita (2.3.3. b i c), l'aerogel, amb estructures esfèriques de diàmetre regular [15], a la superfície i a l'interior, d'aproximadament 2,2 μm de diàmetre (figura 2.3.3.d). És possible que

aquestes esferes siguin l'origen de les estructures circulars observades a la mostra XER-CoSi ja que ambdues mostres només es diferencien en el procés d'assecatment de l'alcogel.

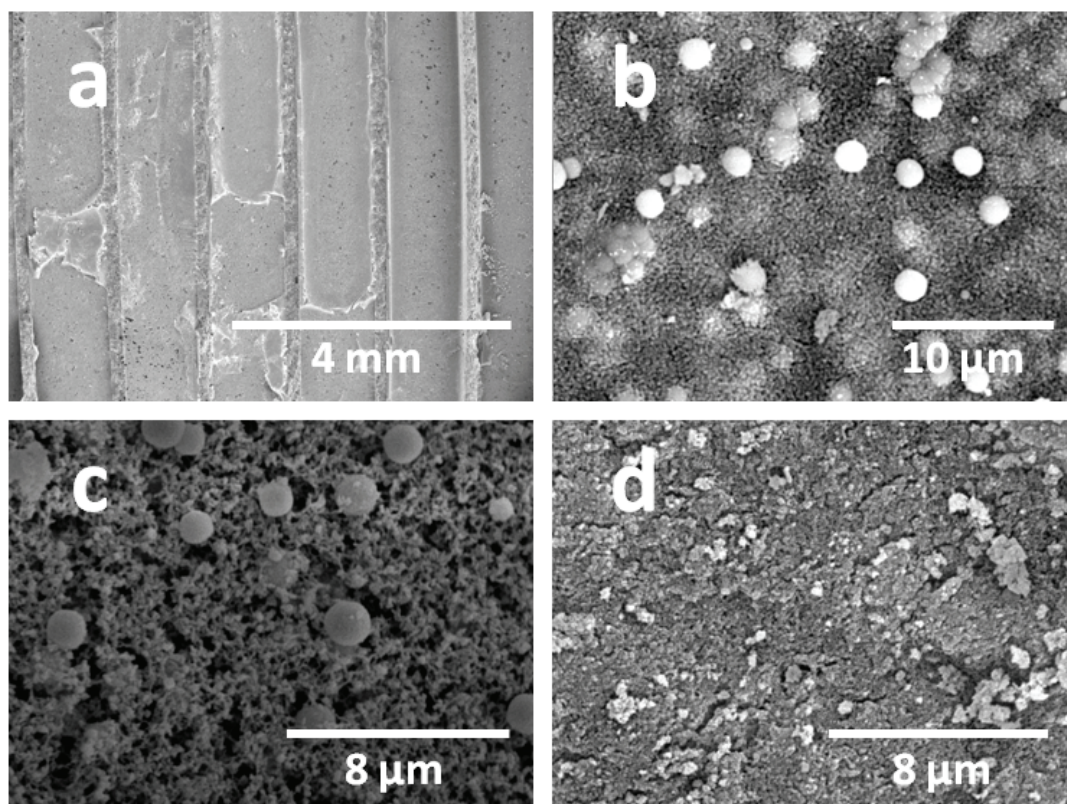


Figura 3.3.3. Imatges SEM d'un monòlit de cordierita recobert amb aerogel, mostra AER-CoSi(V).

A la figura 3.3.4 es mostren les mesures realitzades per SEM a la mostra **AER-CoSi(L)**. S'observa la microporositat de la cordierita, el recobriment és total i homogeni, sense taps o zones sense recobriment (figura 3.3.4. a). A més magnificació podem veure que el recobriment a l'interior dels porus és total (figura 3.3.4 b i d).

S'observa una microestructura molt diferent a l'observada anteriorment en les mostres XER-CoSi o AER-CoSi(V). La superfície està totalment recoberta amb un compost que forma microestructures aciculars (figura 3.3.4. c i f) de longitud homogènia entre 3 i 5 μm , aquesta estructura d'agulles correspon al talc de Co, $\text{Co}_3[\text{SiO}_2]_2[\text{OH}]_2$. S'observa que algunes d'elles s'originen en un mateix punt, formant esferes d'agulles (figura 3.3.4. e i g), el que coincideix amb les observacions realitzades a menor magnificació a la mostra AER-CoSi(V).

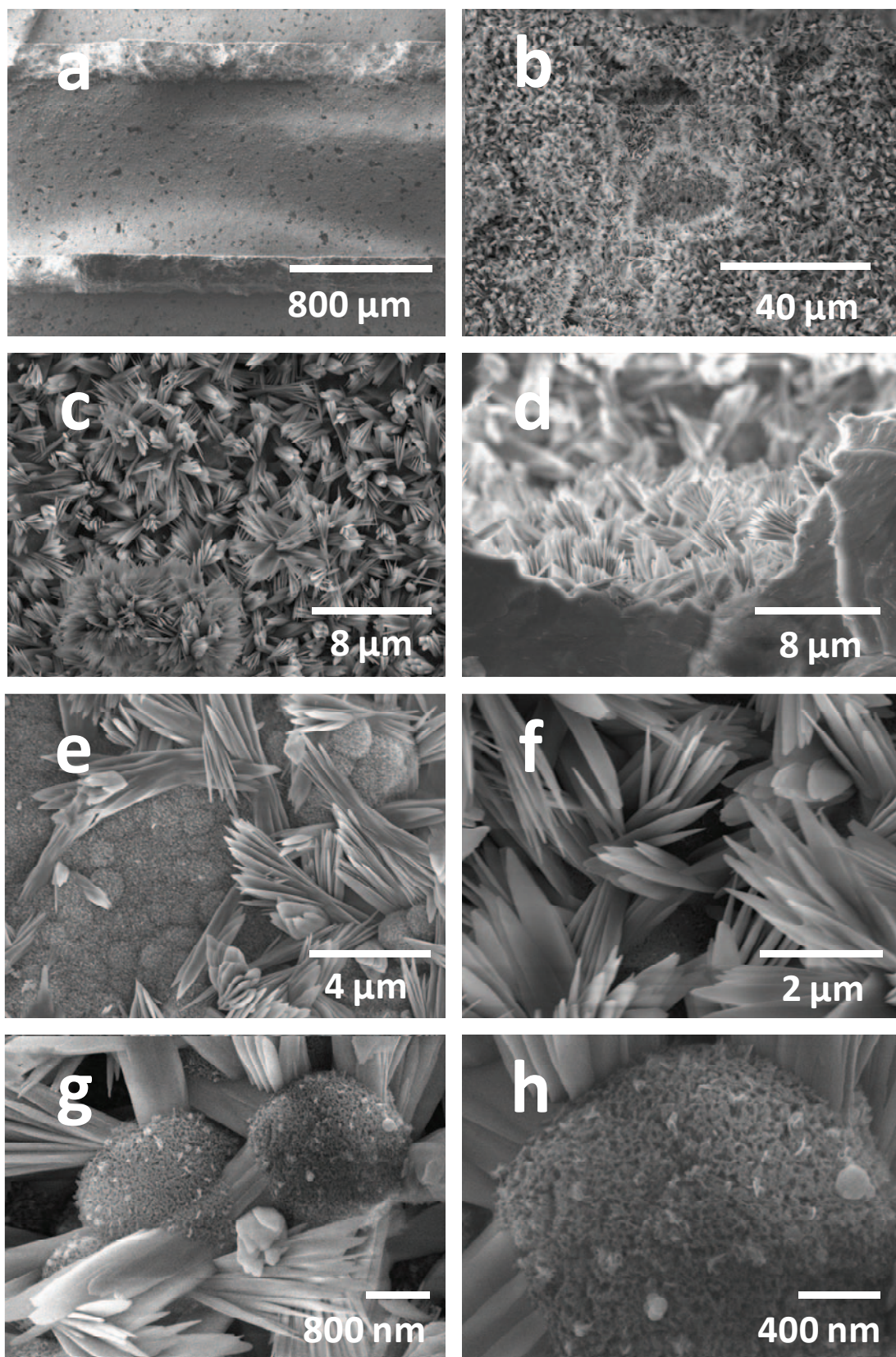


Figura 3.3.4. Imatges SEM d'un monòlit de cordierita recobert amb aerogel, mostra AER-CoSi(L).

A més alta magnificació s'observa que l'origen d'aquestes simetries esfèriques es deu a que l'aerogel s'estructura en forma de conglomerat d'esferes [15] on s'ha originat el creixement de les agulles, que resten en forma de flor (figures 3.3.4. f i h). No s'observa cap fisura a l'estructura de l'aerogel, per tant ambdues fases s'han format al mateix temps, durant l'etapa d'asseccament supercrític.

L'anàlisi elemental mitjançant EDX, es pot observar a la figura 3.3.5. La mostra s'ha tractat amb el FIB prèviament per analitzar la variació de la composició entre la cordierita i el recobriment, que presenta un gruix aproximat de 2 µm. Es confirma la presència de Co només al recobriment, mentre que el Si, Al i Mg resten majoritàriament a la cordierita. Un estudi més detallat de la composició superficial de la mostra es mostra al subcapítol 3.6 mitjançant espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS).

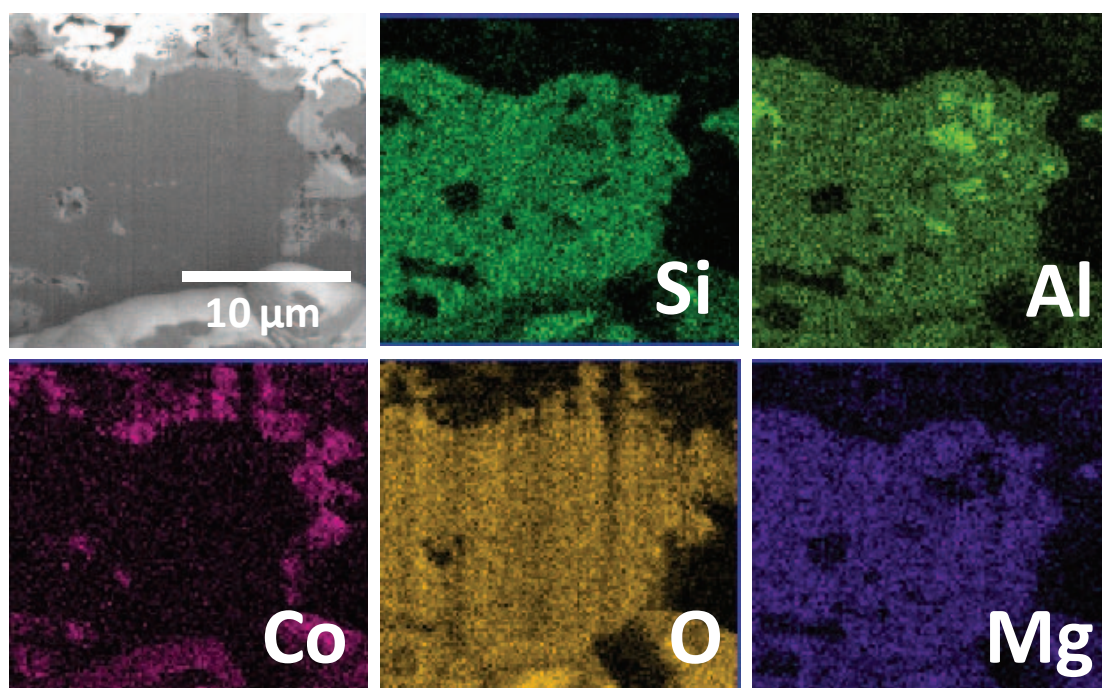


Figura 3.3.5. Mesures realitzades a la mostra AER-CoSi(L) mitjançant EDX. Es mostra una imatge SEM d'una superfície tractada amb FIB i el mapa de distribució de diferents elements químics d'interès.

A la figura 3.3.6 es mostren les mesures realitzades per SEM a la mostra **AER-CoFeSi**. El recobriment de la cordierita és total, però no totalment homogeni tot i que el monòlit no presentava cap canal obturat. Part del canal del monòlit tenia un recobriment prou gruixut per tapar els porus de la cordierita i part del canal tenia un recobriment més prim on els porus, tot i tenir recobriment, restaven oberts a la superfície (figura 3.3.6.a).

L'addició de Fe no ha modificat la microestructura acicular del talc i no s'observa cap microestructura més enllà de les agulles del talc i la matriu

porosa de l'aerogel (figures 3.3.6. b-d). La longitud de les agulles és homogènia i semblant a la mostra d'AER-CoSi(L), aproximadament 4 μm .

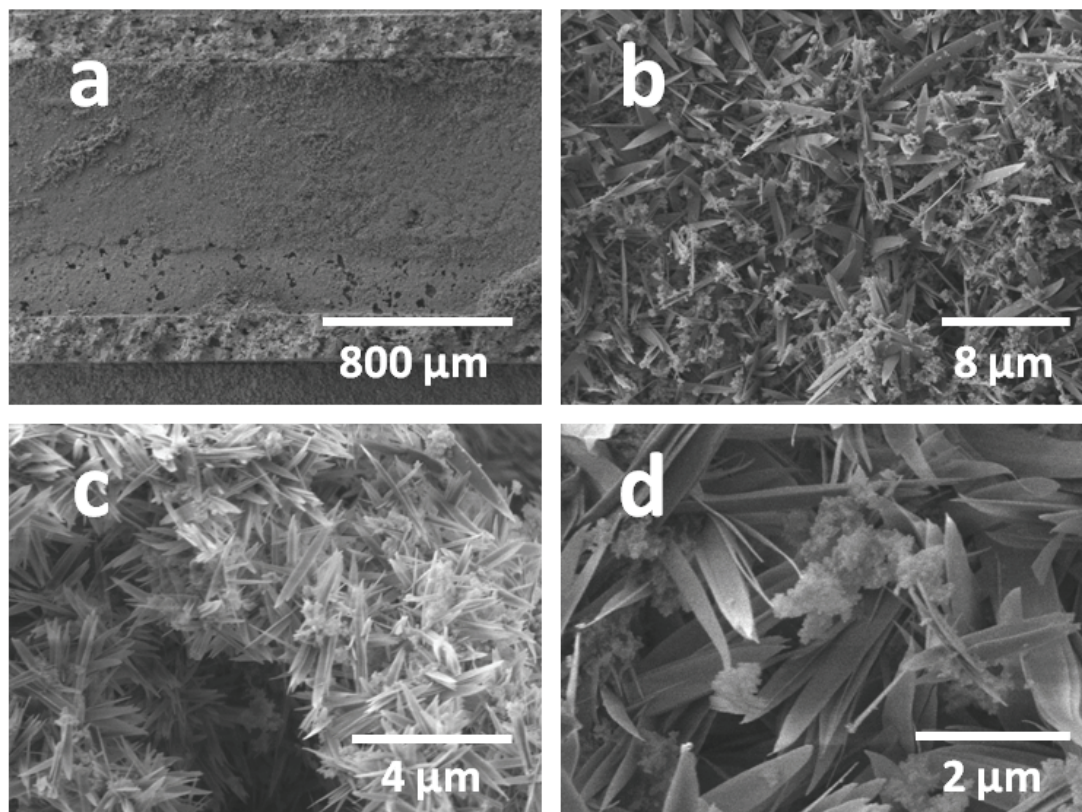


Figura 3.3.6. Imatges SEM d'un monòlit de cordierita recobert amb aerogel, mostra AER-CoFeSi.

A la figura 3.3.7 es mostren les mesures realitzades per SEM a la mostra **AER-CoKSi**. S'observa que la cobertura de la superfície de cordierita és total i de gruix homogeni, també es segueixen observant els porus de la cordierita, que també estan interiorment recoberts d'aerogel (figura 3.3.7.b i c). No s'ha observat cap obturació ni als porus ni en cap canal del monòlit (figura 3.3.7.a).

Tal i com s'ha descrit en la resta de mostres d'aerogel, s'observen microestructures esfèriques poroses, l'aerogel, així com microestructures aciculars de poques micres de longitud (Fig. 3.3.7.f), el talc de Co. Novament, les agulles semblen formar-se des de dins de les esferes d'aerogel (figures 3.3.7. g i h).

S'ha realitzat un tall amb el FIB, per tal de mesurar el gruix del recobriment. El gruix al tall s'observa porós i amb un gruix al voltant de 1 μm .

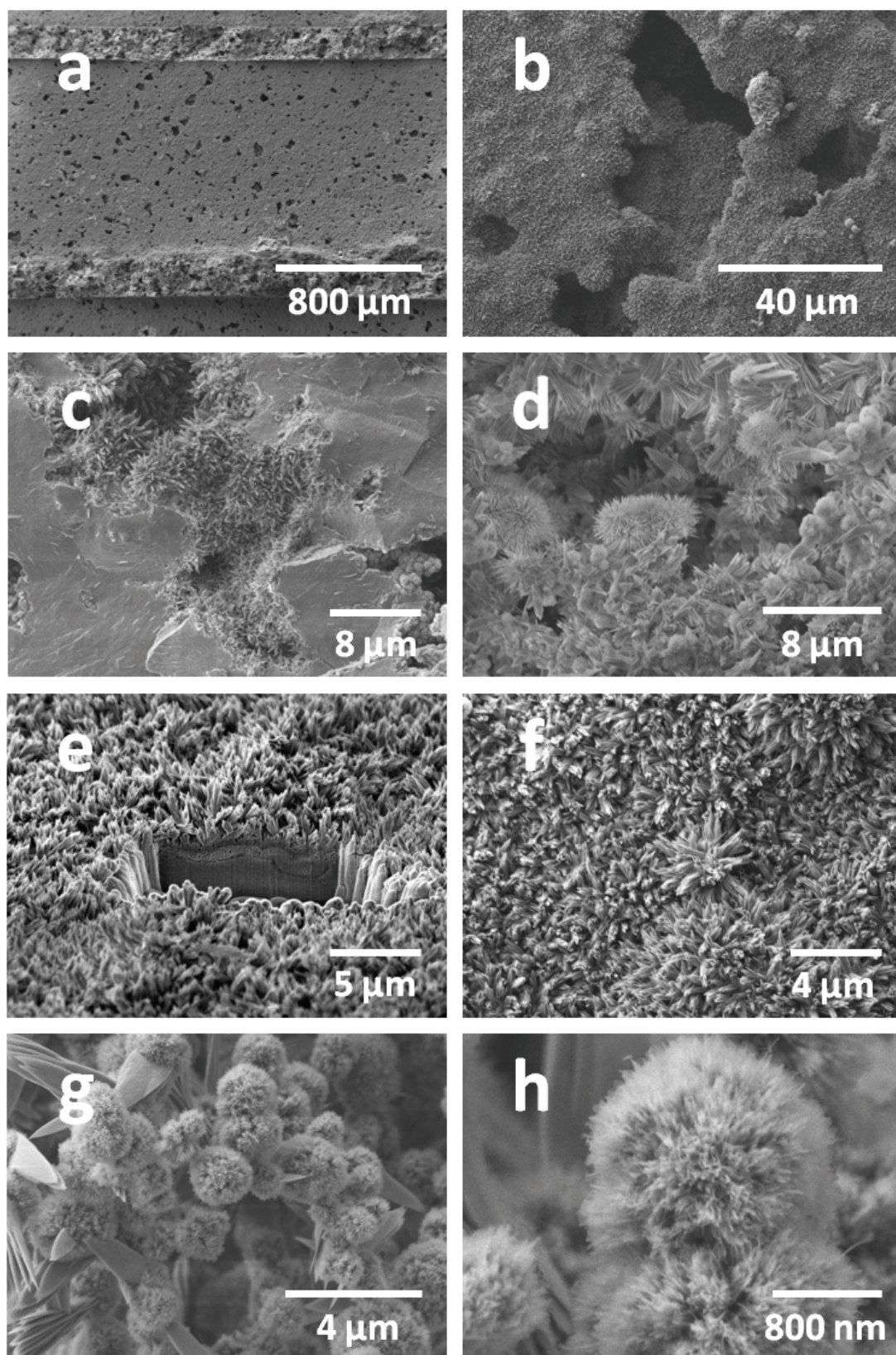


Figura 3.3.7. Imatges SEM d'un monòlit de cordierita recobert amb aerogel, mostra AER-CoKSi.

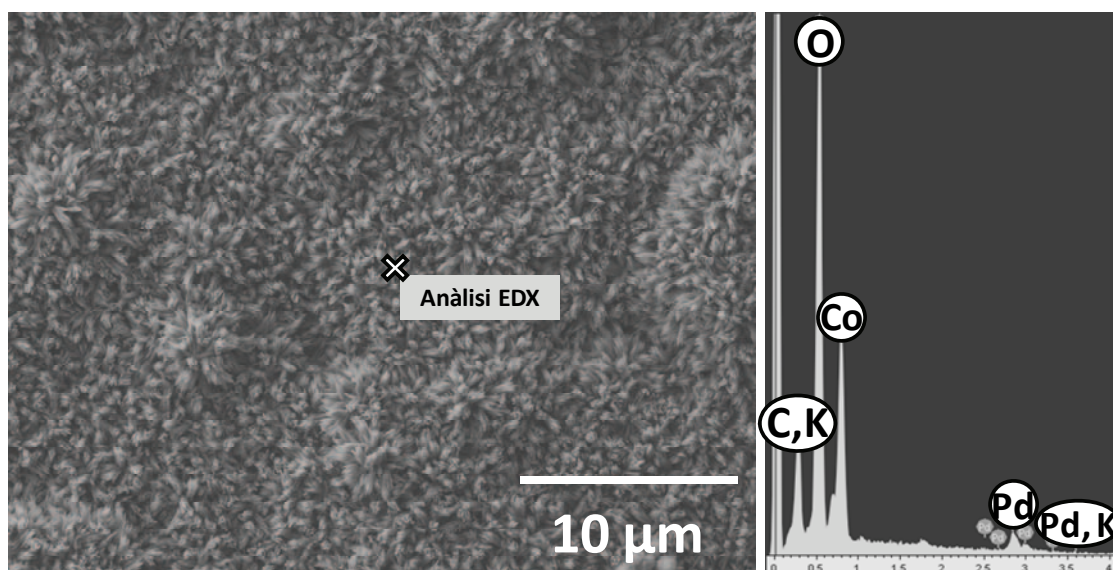


Figura 3.3.8. Mesures realitzades a la mostra AER-CoKSi mitjançant EDX. A l'esquerra imatge SEM de la zona analitzada puntualment i a la dreta l'espectre EDX enregistrat.

També s'ha realitzat un anàlisi puntual amb EDX de la superfície de la mostra AER-CoKSi (figura 3.3.8). S'ha confirmat la presència de Co a la superfície, la de K no ha estat possible ja que la seva senyal es solapa amb la senyal del C, també probablement degut al baix contingut en K de la mostra, serà necessari confirmar-ho mitjançant altres tècniques (XPS).

L'estudi microscòpic de les mostres sense aerogel, sèrie HT (síntesi hidrotermal de talc de Co convencional o assistida amb microones) es mostra a les figures 3.3.9-3.3.11.

En primer lloc s'ha estudiat la mostra **HT-CoSi** (síntesi hidrotermal de talc de Co convencional). Els resultats obtinguts amb SEM es mostren a la figura 3.3.9. El recobriment no ha obturat la porositat de la cordierita, es mostra homogeni a tota la superfície interna i externa del monòlit (fig. 3.3.9 a i b).

La microestructura present a la superfície difereix molt de l'observada per a recobriments d'aerogel i xerogel. S'observa una superfície porosa formada per una estructura laminar entrelaçada (figura 3.3.9 c, d i h), la imatge sembla una reixeta romboide irregular. No s'observen estructures aciculars però sí laminars típiques dels talcs [16], per tant en aquest cas el talc de Co ha crescut d'un mode diferent, degut a les diferents condicions de síntesi, un major temps de reacció i també a la no presència d'aerogel.

També s'han observat un tipus de microestructura diferent, en forma de cubs de grandària homogènia d'uns 300 nm (figures 3.3.9 f i g), fet que

coincideix amb les mesures de DRX, aquests cubs són característics del Co_3O_4 , els EDX realitzats en els cubs coincideixen amb aquesta hipòtesi.

S'ha tractat la mostra amb FIB per a poder mesurar el gruix del recobriment. El recobriment presenta un gruix molt homogeni de 380-400 nm. Aquest gruix és molt inferior al mesurat en les mostres amb aerogel, aquest fet es deu a que el pes del recobriment és inferior (al voltant del 5%, mentre que els aerogels es troben en el 10-20%) i també a la menor porositat del talc envers els aerogels.

També s'han analitzat les mostres de talc sintetitzades mitjançant síntesi hidrotermal assistida amb microones. Aquesta síntesi té lloc en només 6 hores, per tant s'espera que el creixement del talc sigui inferior, per tant les làmines observades més petites. A la figura 3.3.10 es mostren imatges de dues mostres de la sèrie **HT-CoSi (mic)**.

En primer lloc s'ha estudiat la mostra HT-CoSi#8, una mostra de talc sintetitzada sobre un recobriment de nanosilica (figura 3.3.10. a-d). S'observa un recobriment poc uniforme, que no ha tapat ni els canals ni els

porus del monòlit de cordierita. El recobriment està format per un aglomerat de partícules de diferent grandària (probablement la nanosíllica) i una segona microestructura rugosa, sobre tota la superfície, semblant a l'observada en la síntesi hidrotermal convencional, però amb una major separació entre les làmines. També s'han observat microestructures cúbiques corresponents a Co_3O_4 [17].

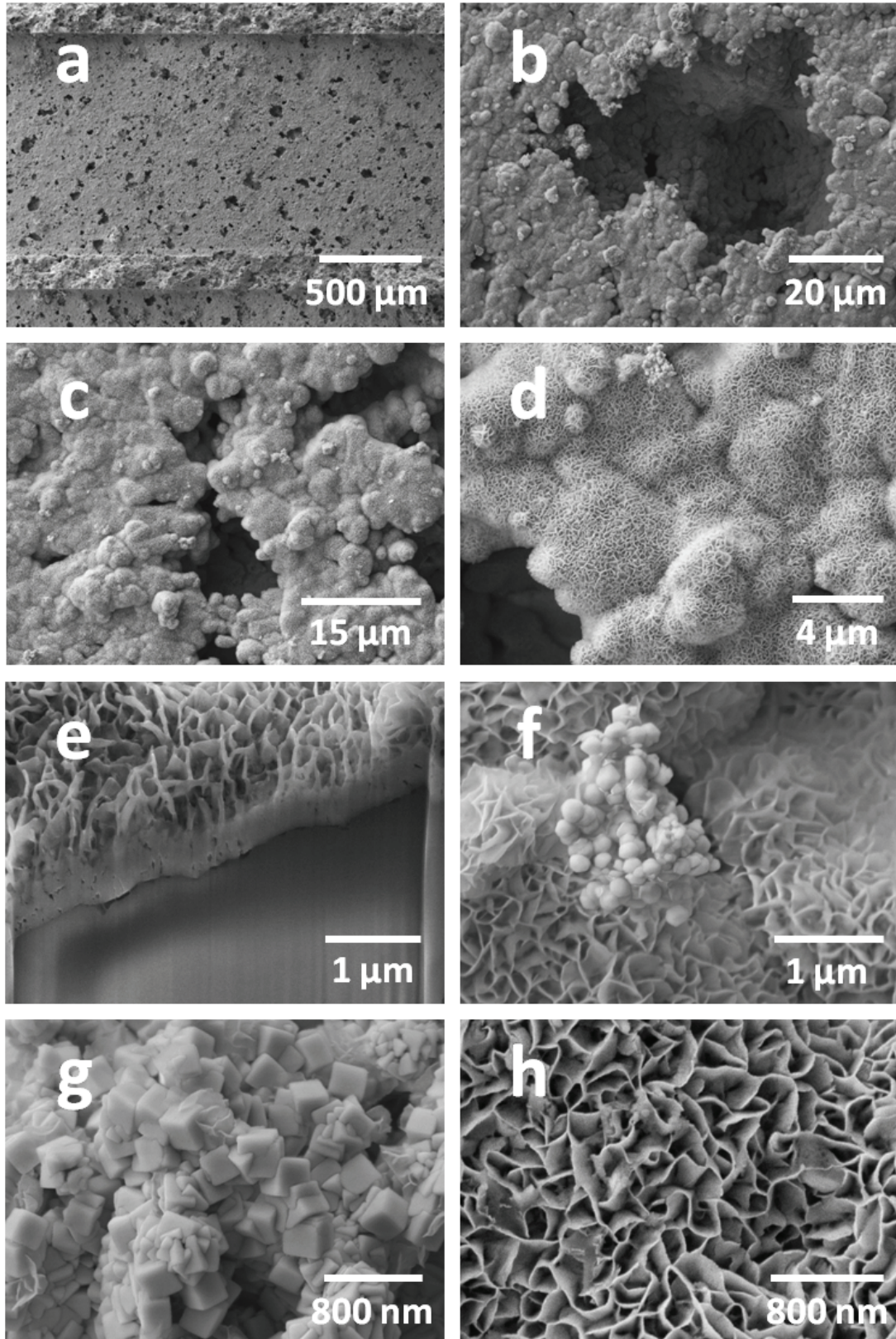


Figura 3.3.9. Imatges SEM d'un monòlit de cordierita recobert amb talc de Co, mostra HT-CoSi.

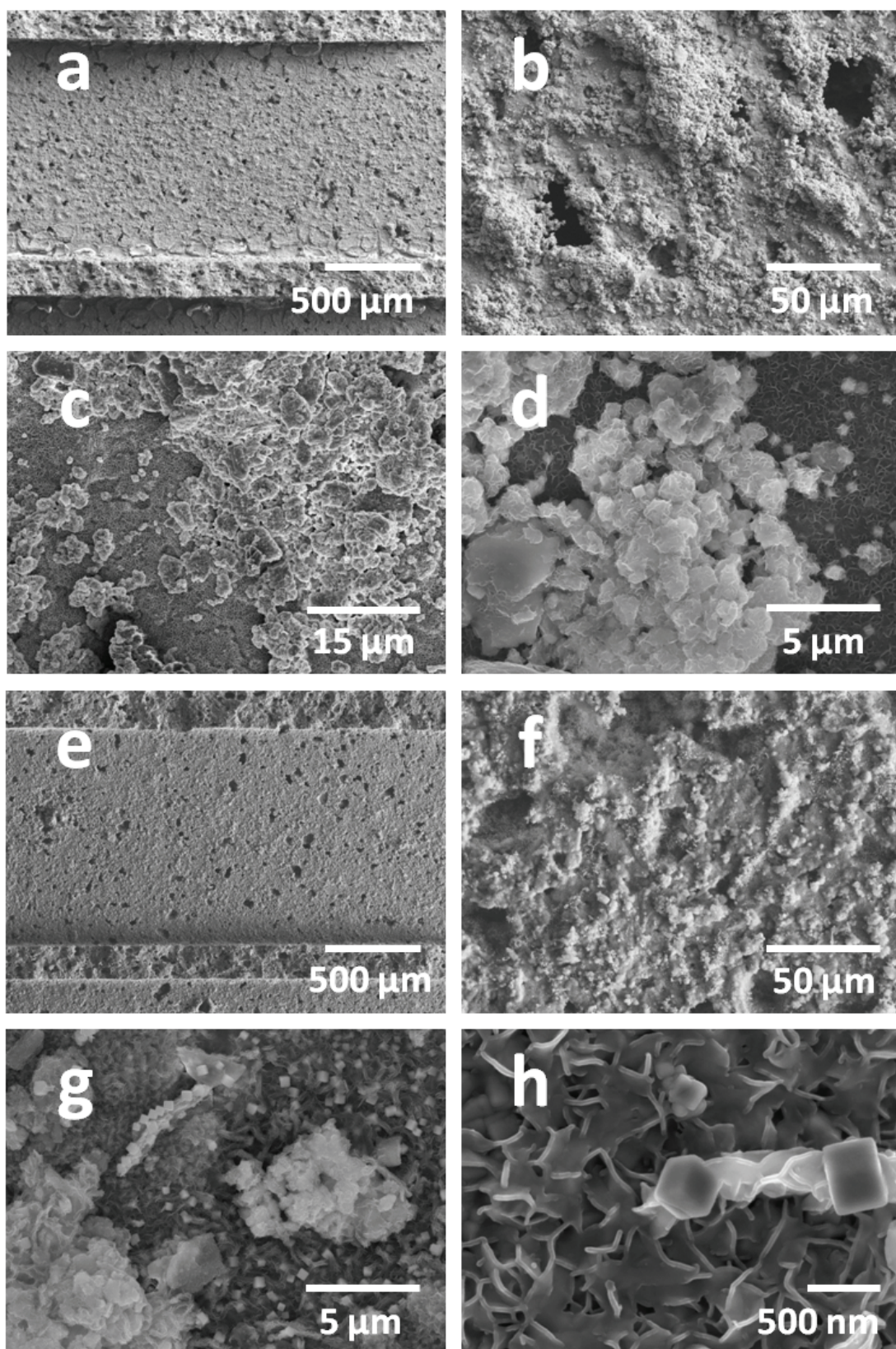


Figura 3.3.10. Imatges SEM d'un monòlit de cordierita recobert amb talc de Co preparat amb síntesi hidrotermal assistida amb microones, mostra HT-CoSi(mic)#8 (a-d) i HT-CoSi(mic)#10 (e-h).

L'anàlisi EDX de la superfície es mostra a la figura 3.3.11:

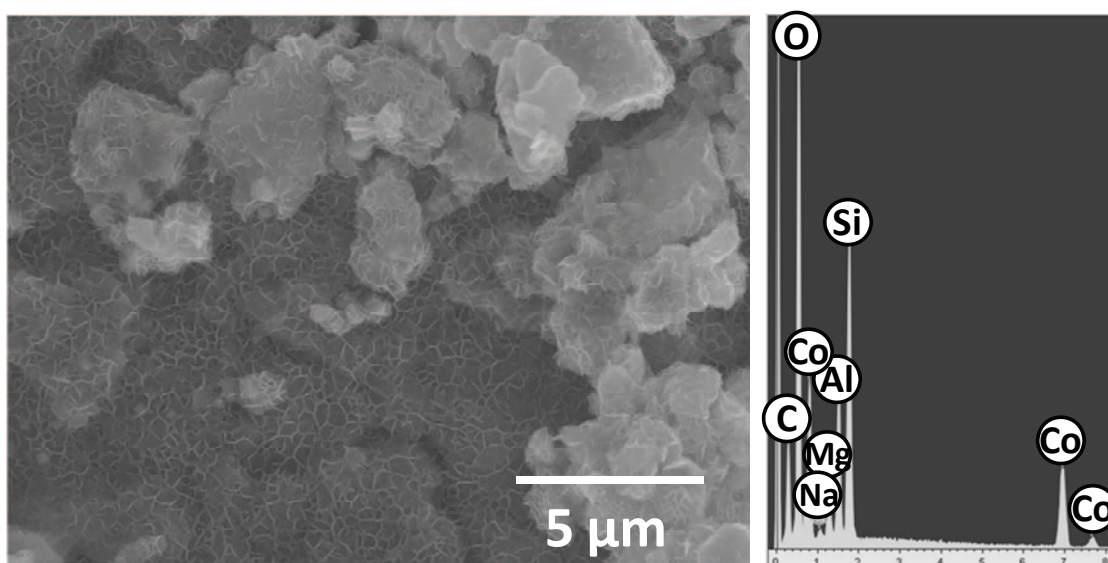


Figura 3.3.11. Mesures realitzades a la mostra HT-CoSi(mic)#8 mitjançant EDX. A l'esquerra imatge SEM de la zona analitzada i a la dreta l'espectre EDX enregistrat.

L'anàlisi EDX revela que la cobertura de la superfície de cordierita no es suficient per evitar la detecció amb EDX del Mg i Al, presents exclusivament a la cordierita i no al recobriment. A l'imatge ja s'observen les partícules més blanques (nanosíllica) sobre un fons més fosc que probablement és la cordierita recoberta amb una petita capa de talc de Co, que ha crescut sobre la propia cordierita i sobre les partícules aglomerades de nanosíllica.

La mostra de talc sintetitzada sobre un recobriment de silicat de sodi calcinat, HT-CoSi(mic)#10, presenta un recobriment semblant a la preparació sobre nanosíllica. No s'ha observat cap part del monòlit sense recobriment ni cap canal tapat. La porositat típica de la cordierita es pot seguir observant (figura 3.3.10. e i f).

A major magnificació s'observen diferents microestructures, en primer lloc, el Co_3O_4 en forma de cubs [17] (figura 3.3.10. g). També s'observa un aglomerat de partícules, sílica de color més clar. Sobre aquestes dues microestructures ha crescut una capa de petites làmines de talc de Co (figura 3.3.10. h) d'aproximadament 200 nm d'ample. L'anàlisi amb EDX revela la detecció de cordierita, per tant el recobriment no és prou gruixut en algunes zones, probablement les més fosques on el talc pot haver crescut directament sobre la cordierita.

3.4. Anàlisi microestructural (II): microscopia electrònica de transmissió (TEM)

MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE TRANSMISSIÓ (TEM)

S'han estudiat mostres d'aerogel i de talc de Co (síntesi convencional i assistida amb microones) amb la finalitat de comparar la grandària de les partícules d'aspecte acicular de talc i també per a poder avaluar la presència o no d'altres nanopartícules no detectades per SEM. Per aquestes mesures s'ha utilitzat un equip Jeol 2010F.

Les mostres en pols s'han suportat directament sobre reixetes de Cu recobertes amb carboni (*holey carbon grid*) no s'ha utilitzat cap solvent per tal d'evitar l'alteració del talc o de l'aerogel.

En primer lloc s'ha estudiat la mostra de **AER-CoSi(L)**. A la figura 3.4.1 es mostren tres de les imatges obtingudes:

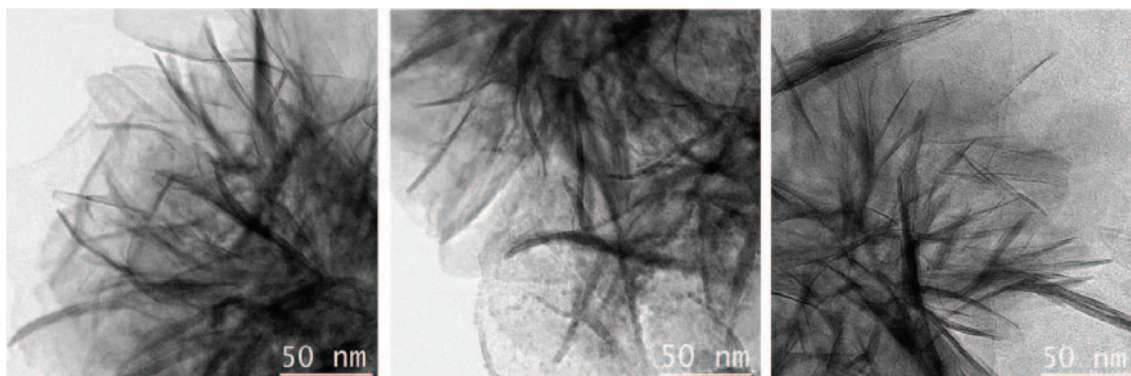


Figura 3.4.1. Imatges TEM de pols d'AER-CoSi(L).

En les imatges es poden observar diferents partícules, corresponents al talc de Co [4,18-19], sobre una matriu porosa, l'aerogel. Amb el TEM s'observa que les partícules són, en realitat, laminars. S'ha mesurat la mida de les partícules observades, els resultats obtinguts es mostren a la figura 3.4.2:

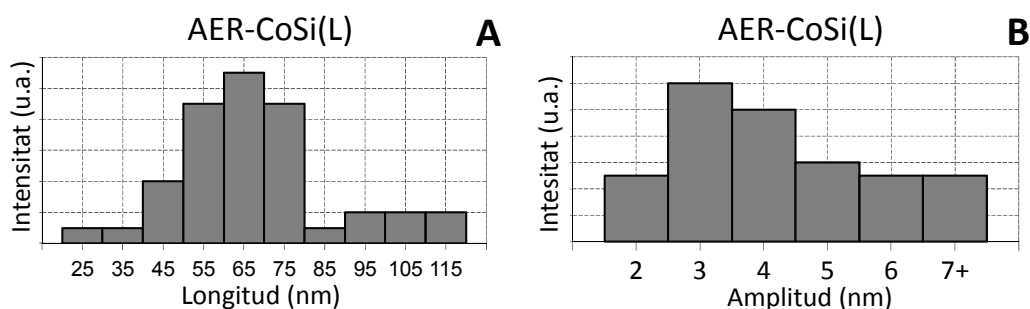


Figura 3.4.2. Grandària de les partícules de talc de Co, en la mostra AER-CoSi(L): longitud(A), amplitud (B).

Les partícules presenten una longitud de 68 ± 20 nm i una amplitud de $4,0 \pm 1,6$ nm. L'espaiat de les làmines de les partícules de talc és de 0,37 nm, (espaiat del pla (001) de 0,94 nm) un valor molt proper al citat en la bibliografia [3]. No s'ha observat cap altre fase cristal·lina.

La mostra de talc de Co, preparada amb síntesi hidrotermal convencional, **HT-CoSi**, conté Co_3O_4 i talc de cobalt. A la figura 3.4.3 es mostren partícules de talc de la mostra HT-CoSi, les partícules d'òxid de cobalt s'ha observat opaques al feix d'electrons a causa la seva grandària:

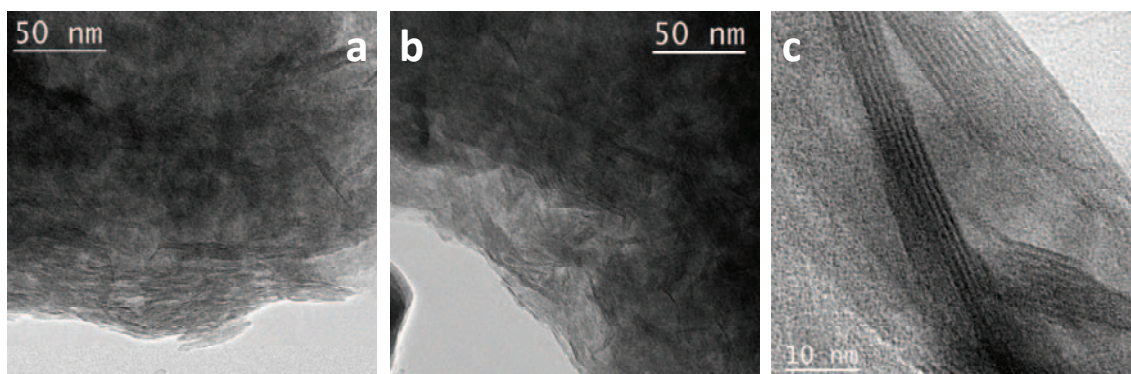


Figura 3.4.3. Imatges TEM de pols HT-CoSi. Imatges de partícules aciculars (a i b), imatge a més alta magnificació d'una partícula on es veuen les làmines que la formen (c).

S'ha mesurat la grandària de les partícules de talc de Co que es mostren a la figura 3.4.3 a i b, el resultat es mostra a la figura 3.4.4:

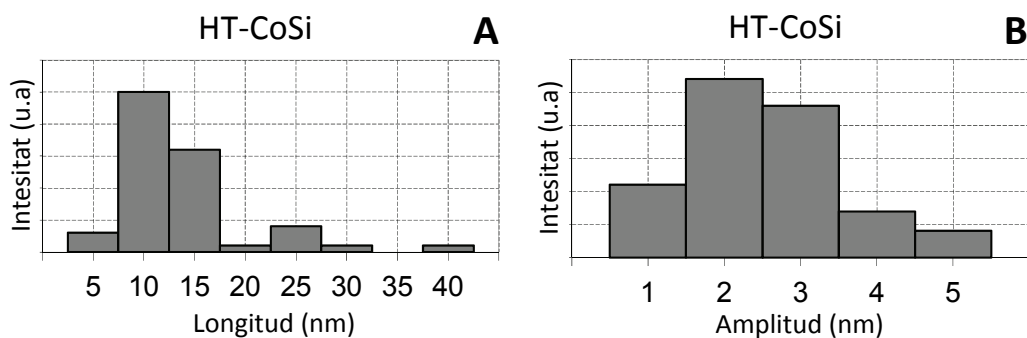


Figura 3.4.4. Grandària de les partícules de talc de Co, en la mostra HT-CoSi(L): longitud(A), amplitud (B).

La mida de les partícules és de 14 ± 6 nm de llarg i $2,5 \pm 1,0$ nm d'ample, gairebé cinc vegades més petites que les observades en el cas del aerogel de Co.

Les partícules de talc estan formades per l'apilament de diverses làmines. A la figura 3.4.3.c es mostren partícules orientades perpendicularment a l'eix [001] amb 6-14 làmines. L'espaiat entre les làmines és de 0,45 nm que correspon a un l'espaiat (001) de 1,1 nm del talc de cobalt.

A la mostra de talc de Co sintetitzada utilitzant microones, HT-CoSi(mic)#9 (pols), s'observen diferents tipus de partícules. En primer lloc grans partícules opaques al feix, probablement el Co_3O_4 i $\text{Co}(\text{OH})_2$ observats prèviament per DRX, en segon lloc s'observen novament les estructures laminars típiques del talc de Co (figura 3.4.5).

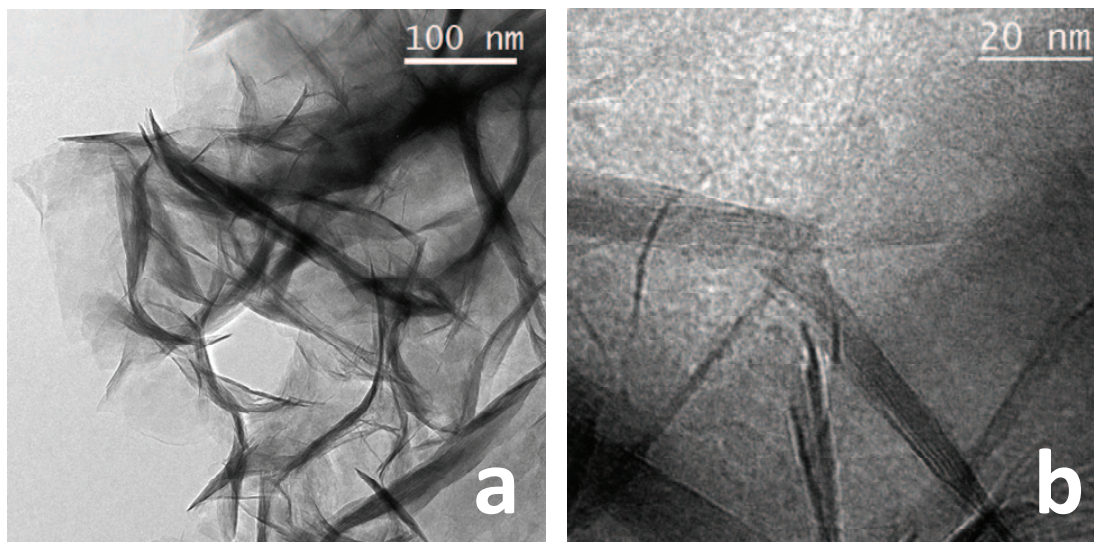


Figura 3.4.5. Imatges TEM de pols HT-CoSi(mic)#9. Imatge de partícules laminars (a), imatge a més alta magnificació de diverses partícules laminars(b).

La mida de les partícules és de 135 ± 69 nm de llarg i $8,5 \pm 4,0$ nm d'ample, gairebé el doble de llargues que l'aerogel de Co, però aproximadament la meitat de gruixudes. En aquesta mostra la longitud de les partícules no és gens homogènia, tal i com s'observa a la figura 3.4.6:

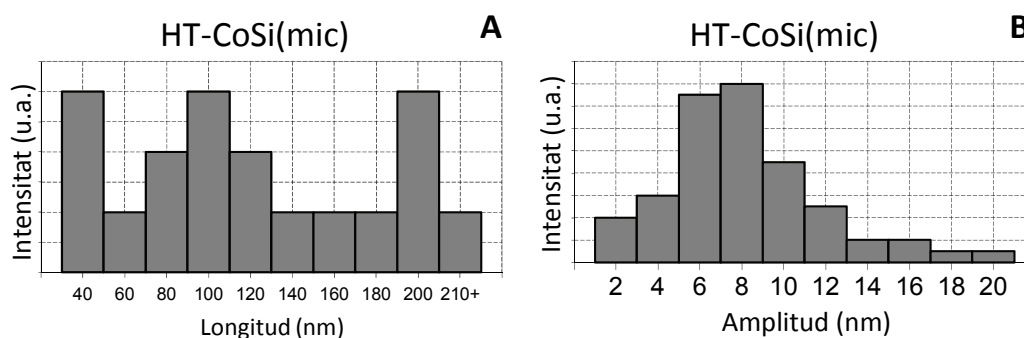


Figura 3.4.6. Grandària de les partícules de talc de Co, en la mostra HT-CoSi(mic)#9: longitud(A), amplitud (B).

3.5. Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS)

L'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS) és una tècnica que permet estudiar la composició superficial de materials sòlids. Al capítol 8.2 es troba una descripció més detallada de la tècnica de XPS així com els mètodes que s'han utilitzat per als càlculs que s'han realitzat. Les mostres analitzades han estat monòlits recoberts.

ANÀLISI XPS DE LA MOSTRA AER-CoSi(L) ABANS DE REACCIÓ:

En primer lloc s'ha estudiat la mostra d'aerogel AER-CoSi(L) abans de reacció. Els resultats obtinguts es mostren a la figura 3.5.1:

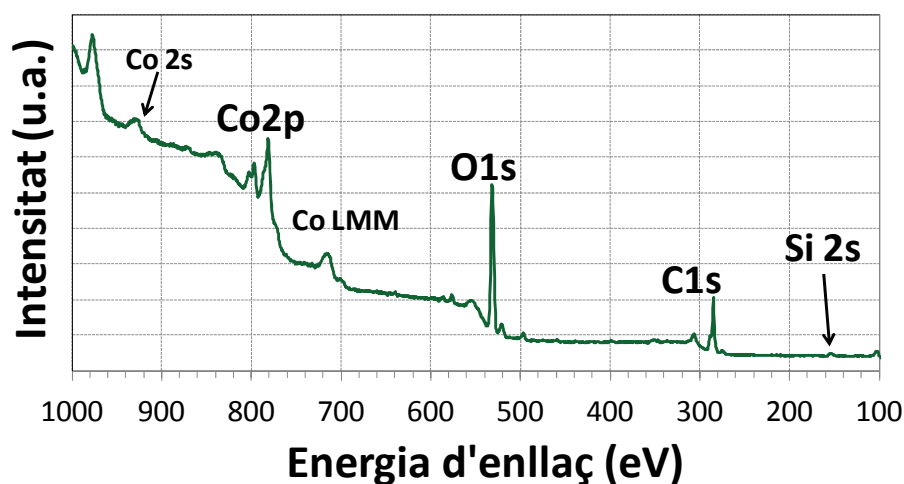


Figura 3.5.1. Espectre general de XPS de la mostra AER-CoSi(L).

S'han identificat a l'espectre els elements presents al talc de Co així com a l'aerogel (Co, Si, O), també en menor quantitat s'han detectat elements presents a la cordierita (Mg, Ca, Al) així com elements típics del portamostres d'acer inoxidable (Fe, Cr i Zn). El C es troba present a totes les mostres, el seu origen és la contaminació generada per l'ambient així com restes del solvent (etanol) i el precursor de Si (TEOS).

S'han analitzat amb alta resolució els elements d'interès per a l'estudi del talc de Co i de l'aerogel. Els resultats obtinguts es mostren a la figura 3.5.2:

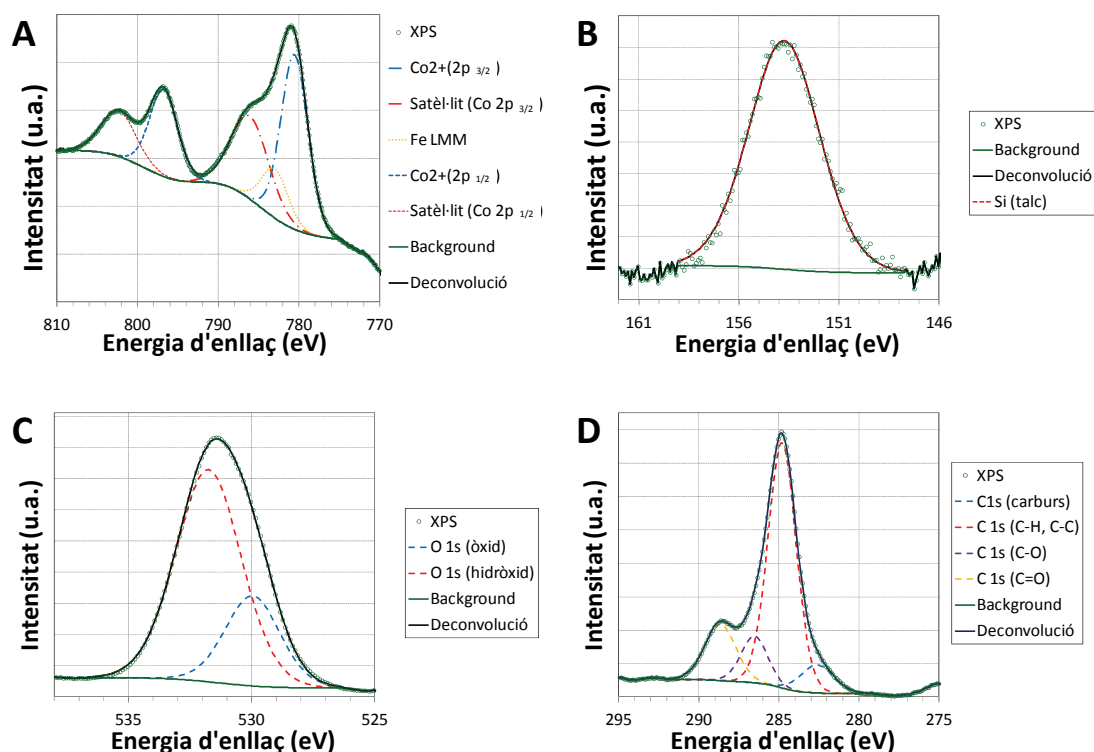


Figura 3.5.2. Espectres XPS d'alta resolució de la mostra AER-CoSi(L): Co 2p (a), Si 2s (b), O 1s (c) i C 1s (d) .

L'espectre d'alta resolució del Co 2p mostra el desdoblament típic dels orbitals tipus p, amb dues bandes $p_{3/2}$ i $p_{1/2}$ amb una relació d'intensitats de 2 a 1 respectivament. Addicionalment, el Co presenta satèl·lits, que apareixen quan el Co es troba en estat d'oxidació (II) i en un entorn octaèdric [20-23], com es dona en el cas del talc de Co. És important destacar que la posició i intensitat d'aquests satèl·lits depèn del compost, és per tant una senyal que aporta informació addicional.

La posició i intensitat relativa dels pics de l'espectre del Co 2p s'ha determinat mitjançant la deconvolució del senyal XPS mesurat, els resultats obtinguts es resumeixen a la taula 3.5.1:

Mostra	Banda	B.E. (eV)	FWHM	Àrea relativa (%)
AER-CoSi(L)	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	780,6	3,9	40,0
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	786,1	5,5	26,7
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	796,8	4,1	20,1
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	802,3	5,1	13,2

Taula 3.5.1. Taula d'àrees i posicions de l'espectre de Co 2p de la mostra AER-CoSi(L) (figura 3.5.2.a) .

La posició del pic 2p_{3/2} és de 780,6 eV, i correspon a Co(II), en aquest cas Co(II) de talc de Co, és a dir, a una espècie Co^{II}-O-Si [24-26]. La separació entre els pics del Co 2p (paràmetre Δ) és de 16,2 eV, aquest

paràmetre pot variar en funció del compost. La separació entre els pics principals i els satèl·lits és de 5,5 eV.

La relació d'intensitats (en termes d'àrees) dels pics principals amb respecte dels seus satèl·lits corresponents és de 1,5.

L'anàlisi de l'espectre d'alta resolució del Si 2s (no s'ha estudiat la senyal més intensa, Si 2p, ja que té interferència de la senyal Co 3s) mostra una única tipologia de Si, corresponent al talc de Co (molt semblant químicament a un silicat), que apareix a 153,7 eV. L'absència de senyal relacionada amb l'aerogel es deu a que aquest es troba totalment recobert de talc de Co, tal i com s'ha observat anteriorment mitjançant SEM (figura 3.3.4).

La deconvolució del senyal de l'O 1s revela l'existència de dos tipus d'oxigen a la superfície (figura 3.5.2.c), d'una banda els tipus òxid a 530,0 eV (associada principalment al talc de Co i en menor grau altres òxids presents com la cordierita) i d'altra banda els hidroxils a 531,7 eV (associats principalment al talc de Co). La quantificació de les àrees d'ambdues bandes revela que la relació òxid a hidroxil és de 1 a 2,8 respectivament.

L'anàlisi de l'espectre d'alta resolució del C 1s posa de manifest l'existència de quatre tipologies de C a la superfície. Els resultats obtinguts es mostren al taula 3.5.2:

Mostra	Banda	B.E. (eV)	FWHM	Àrea relativa (%)
AER-CoSi(L)	C 1s (Carburs)	282,6	2,4	8,5
	C 1s (C sp ³ , C-C, C-H)	284,8	2,1	63,8
	C 1s (C-O)	286,5	2,0	11,5
	C 1s (C=O)	288,7	2,3	16,3

Taula 3.5.2. Taula d'àrees i posicions de l'espectre de C 1s de la mostra AER-CoSi(L) (figura 3.5.2.d) .

La superfície de la mostra conté una petita quantitat de carburs (8,5% del total de C). La major part del C es troba en forma de C tipus sp³ enllaçat únicament a altres C i H, aquest pic s'ha utilitzat com a referència per a corregir la càrrega de la mostra, s'ha centrat a 284,8 eV. També s'han detectat C enllaçats a O de mode simple (11,5%) a 286,5 eV, és possible que aquesta contribució contingui també insaturacions del tipus enllaç doble C=C. Finalment apareixen a 288,7 eV els grups carboxil, C=O que representen el 16,3 % del C total. La detecció de carburs en el carboni de contaminació d'una superfície no es comú, però, en aquest cas, la seva formació es pot haver produït durant l'assecatament supercrític.

Donat que l'anàlisi del C no presenta cap interès més enllà de la seva quantificació (per conèixer si hi ha formació de dipòsits carbonosos després de reacció), només es quantificarà i es presentaran els espectres d'alta

resolució en les mostres després de reacció, ja que únicament s'ha utilitzat per a centrar l'eix de les energies d'enllaç (per a compensar la càrrega de la mostra).

La composició elemental de la superfície de la mostra s'exposa a la taula 3.5.3:

Mostra	Element	B.E. (eV)	FWHM	Conc. atòmica relativa (%)
AER-CoSi(L)	C 1s	284,8	2,4	42,0
	O 1s	531,3	3,8	45,8
	Si 2s	153,7	4,1	2,7
	Co 2p	780,9	6,6	9,4

Taula 3.5.3. Concentracions atòmiques relatives calculades amb XPS per la mostra AER-CoSi(L).

La superfície de la mostra AER-CoSi(L) presenta una relació Co/Si de 3,5, es troba notablement més enriquida en Co que la proporció estequiomètrica del talc de Co.

ANÀLISI XPS DE LA MOSTRA AER-CoSi (V) ABANS DE REACCIÓ:

A continuació, s'ha analitzat la mostra AER-CoSi(V) abans de reacció. Els resultats obtinguts es resumeixen a la taula 3.5.4:

Mostra	Element	B.E. (eV)	FWHM	Conc. atòmica relativa (%)
AER-CoSi(V)	O 1s	531,4	3,4	70,7
	Si 2s	154,4	4,1	22,6
	Co 2p	780,5	5,5	6,7

Taula 3.5.4. Concentracions atòmiques relatives calculades amb XPS per la mostra AER-CoSi(V).

L'alt contingut en Si calculat per XPS és coherent amb les observacions realitzades amb el SEM (figura 3.3.3) ja que en aquesta mostra la superfície no està recoberta totalment de talc de Co i s'observa una gran quantitat de recobriment d'aerogel exposat a la superfície. Addicionalment el Si apareix a energies d'enllaç més elevades, a 154,4 eV, que correspon a SiO₂ de l'aerogel, només s'ha observat un tipus de Si.

La senyal d'O 1s mesurada presenta una gran semblança amb la mostra AER-CoSi(L), degut a està formada també per dos tipologies d'oxigen, els òxids que representen el 12,2% del total i que apareixen a 530,3 eV i els hidroxils a 531,7 eV amb una contribució del 87,8%.

L'anàlisi del Co es mostra a la figura 3.5.3:

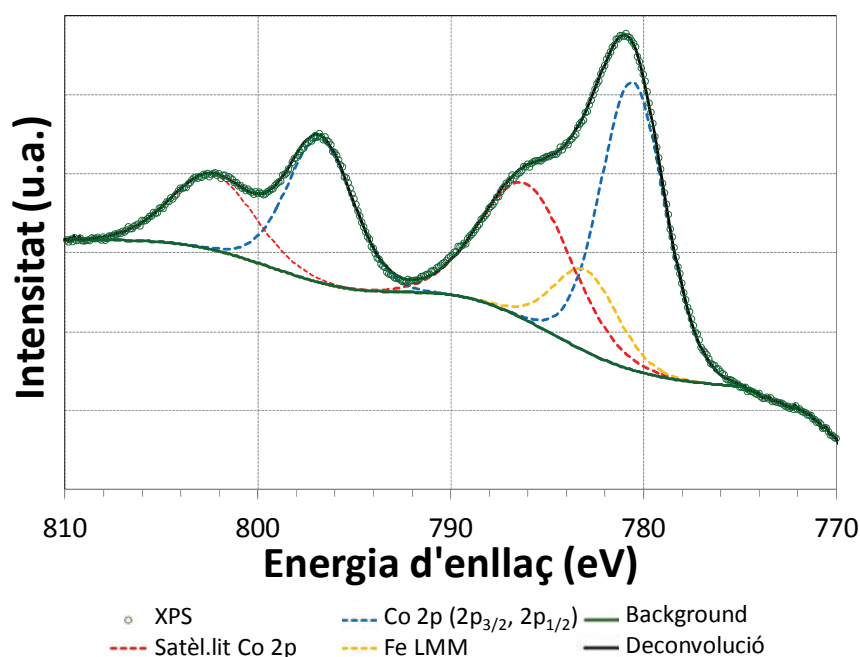


Figura 3.5.3. Espectre XPS d'altra resolució de la senyal Co 2p de la mostra AER-CoSi(V).

La deconvolució de l'espectre del Co 2p ha resultat molt semblant a l'obtinguda prèviament per la mostra AER-CoSi(L), ja que ambdues mostres contenen el Co en forma de talc de Co. El Co 2p_{3/2} mostra un màxim a 780,5 eV, corresponent al Co(II) del talc de Co. Un resum de les posicions i intensitats relatives es mostra a la taula 3.5.5.

Mostra	Banda	B.E. (eV)	FWHM	Àrea relativa (%)
AER-CoSi(V)	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	780,5	3,7	40,5
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	786,0	5,5	26,2
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	796,7	3,9	20,4
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	802,5	5,1	12,8

Taula 3.5.5. Taula d'àrees i posicions de l'espectre de Co 2p de la mostra AER-CoSi(V) (figura 3.5.3).

La separació del doblet és de 16,2 eV, la separació del satèl·lit és de 5,5 eV i la relació d'intensitats entre la senyal principal i el seu satèl·lit és de 1,5, tots aquests paràmetres coincideixen amb els resultats obtinguts per a la mostra AER-CoSi(L), ja que ambdues contenen únicament talc de Co com a fase activa.

ANÀLISI XPS DE LA MOSTRA AER-CoFeSi ABANS DE REACCIÓ:

S'ha realitzat un estudi de la homogeneïtat del recobriment al llarg d'un canal a la mostra AER-CoFeSi. Les mesures realitzades en un dels canals es mostren a la figura 3.5.4:

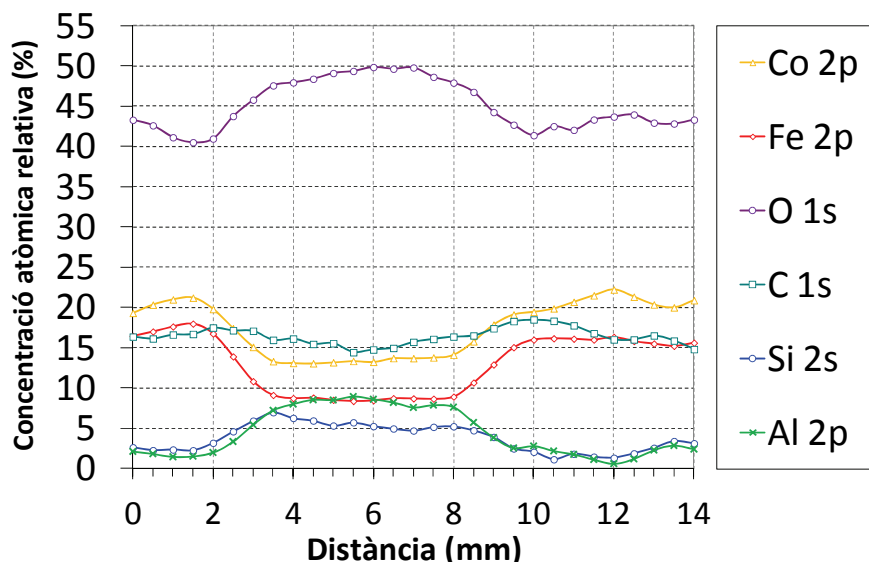


Figura 3.5.4. Variació de la composició elemental superficial (determinada mitjançant XPS) de la mostra AER-CoFeSi al llarg d'un canal.

Els resultats obtinguts demostren que la fase activa del catalitzador, el talc de Co i Fe, $(\text{Co,Fe})_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$, està present al llarg de tot el canal. El recobriment no és totalment homogeni, presenta una major concentració de fase activa (Co, Fe) en els extrems, mentre que la zona central presenta una major contribució dels elements propis de la cordierita (Mg, Al, Si i O).

D'altra banda la relació Fe/Co es manté gairebé constant al llarg de tot el canal, entorn 0,6-0,7. Aquest valor de Fe/Co és superior a l'observat per fluorescència de raigs X (Fe/Co=0,13) per tant existeix un enriquiment de la superfície en Fe. En tots els casos el Fe i el Co han mostrat energies d'enllaç típiques d'estats oxidats, 780,6 i 711,0 eV respectivament.

S'han realitzat també un estudi anàleg al realitzat amb les mostres d'aerogel AER-CoFeSi. L'espectre corresponent a la regió del Co 2p es mostra a la figura 3.5.5:

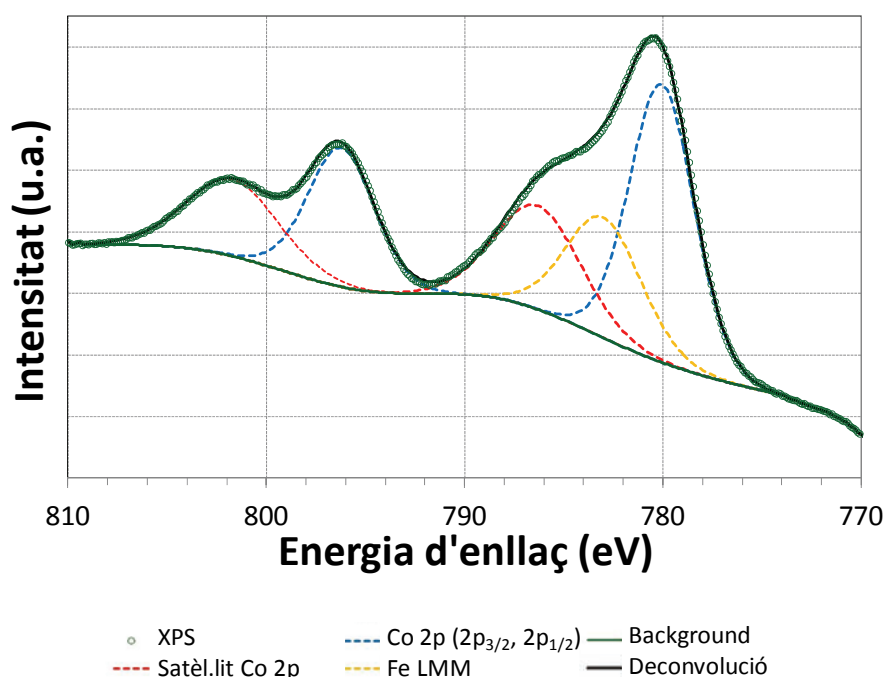


Figura 3.5.5. Espectre XPS d'altra resolució de la senyal Co 2p de la mostra AER-CoFeSi.

Mostra	Banda	B.E. (eV)	FWHM	Àrea relativa (%)
AER-CoFeSi	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	780,2	3,8	40,3
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	785,6	5,5	27,0
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	796,3	4,2	20,2
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	801,9	5,0	12,8

Taula 3.5.6. Taula d'àrees i posicions de l'espectre de Co 2p de la mostra AER-CoFeSi (figura 3.5.5) .

Tal i com s'ha observat en els recobriments de les mostres AER-CoSi, la separació del doblet del Co 2p és de 16,2 eV i la relació d'àrees entre el pics corresponents al talc i els seus satèl·lits és de 1,5 (taula 3.5.6). La separació del satèl·lit amb el pic corresponent al talc és de 5,4 eV ha estat de 5,5 eV en les mostres AER-CoSi, donat que l'error en la mesura es de $\pm 0,1$ eV, són valors iguals.

ANÀLISI XPS DE LA MOSTRA AER-CoKSi ABANS DE REACCIÓ:

L'anàlisi amb XPS de la mostra AER-CoKSi no ha detectat la presència de K a la superfície del recobriment. Per tant el mètode de síntesi no ha estat eficaç, ja que el K no s'ha inclòs a la superfície. És normal que no s'hagi incorporat al talc de Co ja que no és un metall divalent de radi atòmic semblant al Co ni el talc de Co té càrrega per tal de que el K^+ s'ubiqui entre les capes del mateix. D'altra banda tampoc sembla que el K s'hagi incorporat a l'estructura de l'aerogel.

La composició elemental relativa a la superfície de la mostra AER-CoKSi es resumeix a la taula 3.5.7:

Mostra	Element	B.E. (eV)	FWHM	Conc. atòmica relativa (%)
AER-CoKSi	O 1s	531,0	3,7	72,0
	Si 2s	153,1	4,3	7,7
	Co 2p	781,3	6,8	20,3

Taula 3.5.7. Concentracions atòmiques relatives calculades amb XPS per la mostra AER-CoKSi (K no detectat).

La deconvolució de la regió del Co 2p es mostra a la figura 3.5.7:

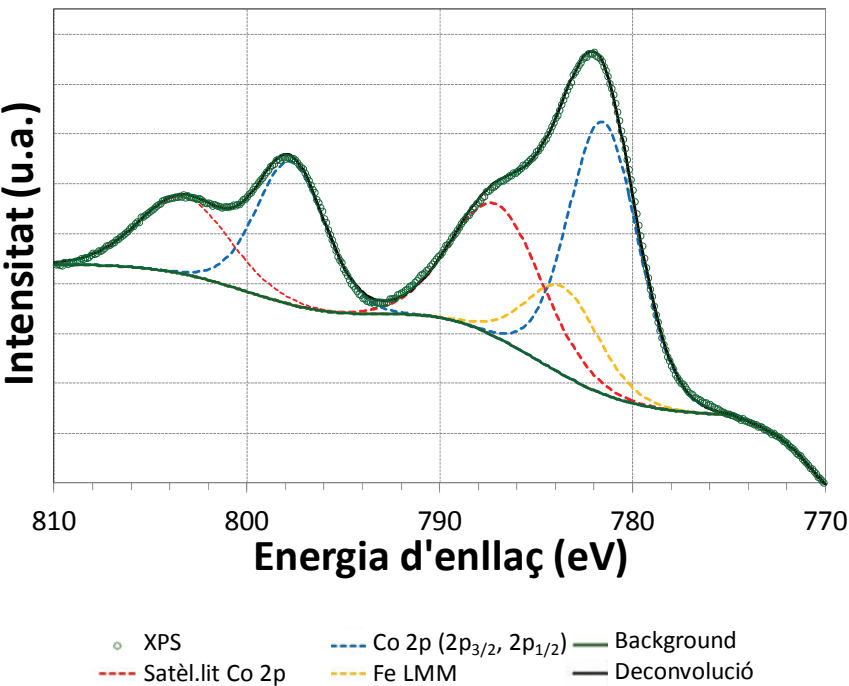


Figura 3.5.7. Espectre XPS d'altra resolució de la senyal Co 2p de la mostra AER-CoKSi.

Mostra	Banda	B.E. (eV)	FWHM	Àrea relativa (%)
AER-CoKSi	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	780,8	4,3	39,9
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	786,3	5,5	25,1
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	797,0	4,2	20,0
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	802,5	5,5	14,2

Taula 3.5.8. Taula d'àrees i posicions de l'espectre de Co 2p de la mostra AER-CoFeSi (figura 3.5.7) .

Els resultats s'ajusten al talc de Co, amb una separació del doblet Co 2p de 16,2 eV, una separació de senyal Co 2p_{3/2} amb el satèl·lit de 5,5 eV amb una relació d'àrees Co2p_{3/2} / sat Co2p_{3/2}) de 1,6.

ANÀLISI XPS DE LA MOSTRA HT-CoSi ABANS DE REACCIÓ:

S'han estudiat les mostres de talc de Co preparades per síntesi hidrotermal, convencional (HT-CoSi#2) i assistida amb microones sense recobriment previ (HT-CoSi(mic)#4).

En primer lloc, s'ha estudiat la mostra **HT-CoSi#2**. A la taula 3.5.9 es mostra la composició elemental relativa del Co, Si i O, els elements presents al talc de Co:

Mostra	Element	B.E. (eV)	FWHM	Conc. atòmica relativa (%)
HT-CoSi#2	O 1s	531,3	3,1	75,6
	Si 2s	153,5	3,9	14,8
	Co 2p	781,3	5,0	11,7

Taula 3.5.9. Concentracions atòmiques relatives calculades amb XPS per la mostra HT-CoSi#2.

La relació Co/Si és de 0,9, un valor força diferent a l'observat en els aerogels, AER-CoSi(L), on la relació Co/Si és d'aproximadament 1,3. Probablement aquesta diferència està generada per la diferent mida de les partícules de talc entre ambdues mostres, ja que les partícules de talc a la mostra HT-CoSi són 4,8 vegades més curtes i 1,4 vegades més estretes que les partícules de talc de Co a la mostra AER-CoSi(L). La posició del Si 2s és de 153,5 eV s'apropa a la detectada en la mostra AER-CoSi(L) a 153,7 eV, corresponent al talc de Co.

L'espectre del Co 2p (figura 3.5.8 i taula 3.5.10) manté els paràmetres típics del talc de Co, que és la fase majoritària present a la superfície de la mostra HT-CoSi#2 segons les imatges de SEM (Figura 3.3.10). La separació del doblet Co 2p és de 16,2 eV, la separació de senyal Co 2p_{3/2} amb el satèl·lit de 5,5 eV amb una relació d'àrees Co2p_{3/2} / sat(Co2p_{3/2}) de 1,6.

Aquesta mostra té una diferència respecte de la mostra AER-CoSi(L), la posició de la senyal corresponent al Co2p_{3/2} està desplaçada de 780,6 eV fins a 781,0 eV, potser a causa de la petita contribució del Co₃O₄ a l'espectre (la senyal corresponent al Co₃O₄ apareix molt aprop del Co(II) del talc però presenta satèl·lits de molt baixa intensitat gairebé negligibles).

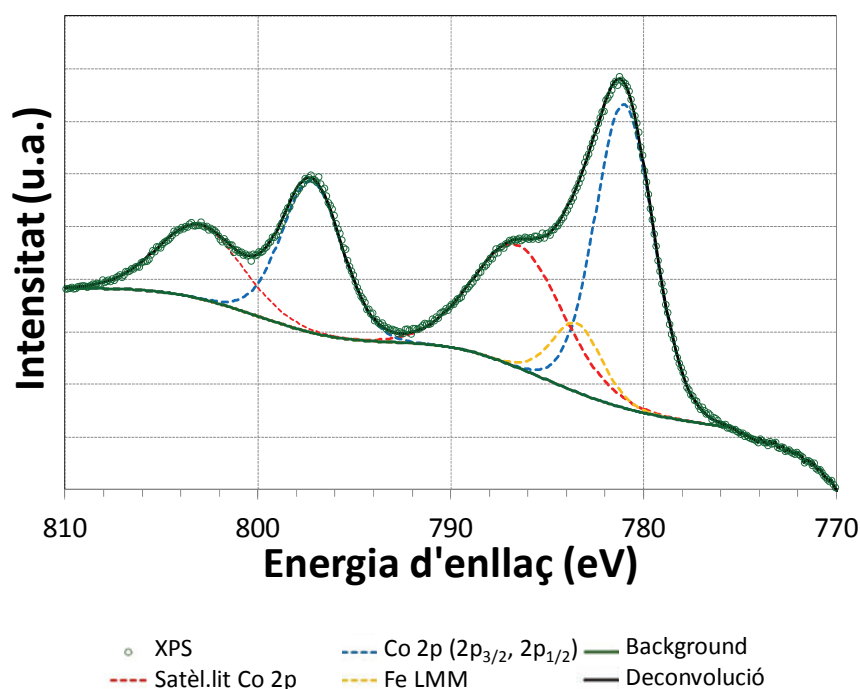


Figura 3.5.8. Espectre XPS d'altra resolució de la senyal Co 2p de la mostra HT-CoSi#2.

Mostra	Banda	B.E. (eV)	FWHM	Àrea relativa (%)
HT-CoSi#2	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	781,0	3,6	40,3
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	786,5	5,5	25,2
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	797,2	3,7	20,2
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	803,0	5,1	13,7

Taula 3.5.10. Taula d'àrees i posicions de l'espectre de Co 2p de la mostra HT-CoSi#2 (figura 3.5.8) .

En segon lloc, s'ha estudiat la mostra **HT-CoSi(mic)#4**. La composició elemental de la superfície del monòlit es mostra a la taula 3.5.11:

Mostra	Element	B.E. (eV)	FWHM	Conc. atòmica relativa (%)
HT-CoSi(mic)#4	O 1s	531,8	3,0	70,4
	Si 2s	153,8	3,8	15,9
	Co 2p	781,8	4,6	13,7

Taula 3.5.11. Concentracions atòmiques relatives calculades amb XPS per la mostra HT-CoSi(mic)#4.

La relació Co/Si és de 0,9 un valor coincident amb la mostra anàloga preparada sense microones, HT-CoSi#2, però molt inferior a l'obtingut per als aerogels (aproximadament 1,4). La posició del Si 2s és de 153,8 eV, un valor semblant a l'observat en la mostra AER-CoSi(L) a 153,7 eV, corresponent al talc de Co.

L'espectre d'alta resolució del Co 2p per a la mostra HT-CoSi(mic)#4 es s'exposa a la figura 3.5.9:

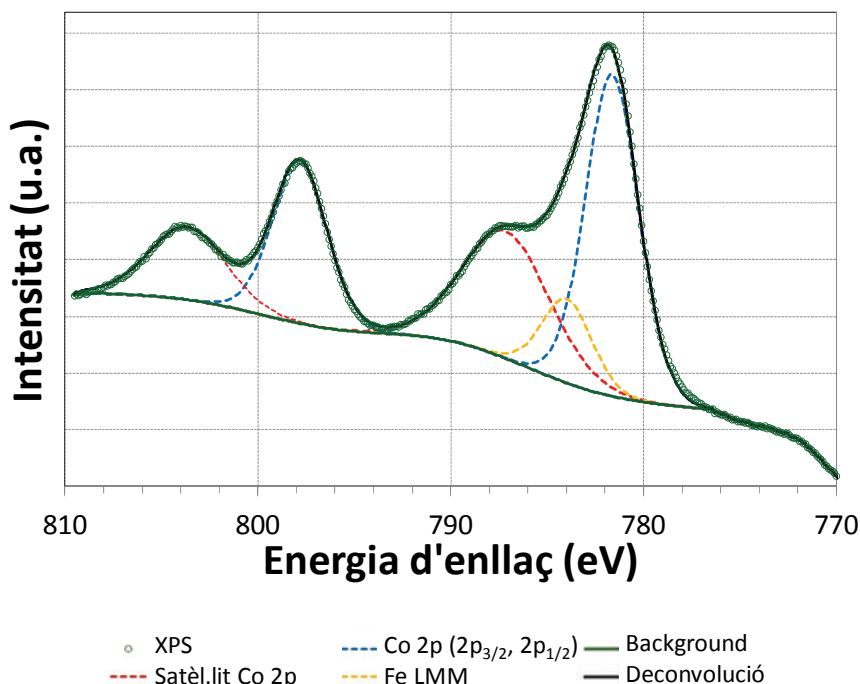


Figura 3.5.9. Espectre XPS d'altra resolució de la senyal Co 2p de la mostra HT-CoSi(mic)#4.

Mostra	Banda	B.E. (eV)	FWHM	Àrea relativa (%)
HT-CoSi(mic) 4	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	781,6	3,2	40,6
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	787,1	5,3	26,5
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	797,8	3,3	20,4
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	803,7	4,6	12,8

Taula 3.5.12. Taula d'àrees i posicions de l'espectre de Co 2p de la mostra HT-CoSi(mic)#4 (figura 3.5.9) .

A la taula 3.5.12 es mostren els valors d'àrea relativa i posició de les diferents contribucions de la deconvolució de la senyal del Co2p. S'observa que la deconvolució realitzada manté els paràmetres típics del talc de Co, que altra vegada és la fase majoritària present a la superfície del monòlit recobert. La separació del doblet Co 2p és de 16,2 eV, la separació de senyal Co 2p_{3/2} amb el satèl·lit de 5,5 eV amb una relació d'àrees Co2p_{3/2} / sat (Co2p_{3/2}) de 1,5.

En aquesta mostra la posició de la senyal corresponent al Co2p_{3/2} està desplaçada de 780,6 eV fins a 781,6 eV, el que podria ser indicatiu de l'existència de petites quantitats de Co₃O₄ a la superfície.

3.6. Resum de la caracterització abans de reacció

El recobriment amb aerogel ha demostrat tenir una adherència a la cordierita similar al recobriment amb xerogel, tot i que presenta un àrea superficial molt més gran. De fet, presenta una resposta molt millor en les condicions més severes del test d'adherència.

La mostra AER-CoSi(L) conté un 22% en pes de Co (mesurat per XRF), en forma de talc de Co, tal i com s'observa a DRX, SEM, FTIR i TEM. La mostra AER-CoFeSi conté un 18% de Co i un 2% de Fe amb pes (mesurat per XRF), en forma de talc de Co, segons les mesures de DRX, SEM, FTIR.

Els recobriments de totes les mostres AER-CoSi, AER-CoFeSi, Aer-CoKSi, HT-CoSi i HT-CoSi(mic) contenen Co en forma de talc de Co, com s'observa a les mesures amb SEM, DRX i XPS. Les mostres HT-CoSi i HT-CoSi(mic) s'observa addicionalment Co_3O_4 mitjançant DRX i SEM. El Co_3O_4 és la única fase de Co que s'ha observada la mostra XER-CoSi, mitjançant DRX.

Les observacions amb SEM han posat de manifest que el talc creix amb microestructures diferents en funció de si hi ha o no aerogel al recobriment. L'aerogel i el talc de Co creixen de forma conjunta durant l'assecat supercrític, és a dir, el talc de Co (en forma de partícules aciculars) sorgeix de dins de les partícules esfèriques d'aerogel.

Les mesures de TEM han revelat una menor grandària de les partícules del talc de Co en les mostres obtingudes amb síntesi hidrotermal són gairebé 5 vegades menys llargues i la meitat d'amples que les mostres amb aerogel de Co-Si. Les mostres preparades amb síntesi hidrotermal amb microones són gairebé 2 vegades més llargues i 4 vegades més amples que es mostres amb aerogel de Co-Si. En cap cas s'han observat partícules de cobalt metàl·lic.

3.7. Bibliografia

- [1] Agrafiotis, A., et al. "The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs". *Journal of Materials Science Letters*, 18 (1999) 1421-1424.
- [2] Casula, M.F., et al. "Iron-Cobalt-Silica Nanocomposite Materials". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26 (2003) 667-670.
- [3] Casula, M.F., et al. "FeCo-SiO₂ nanocomposite aerogels by high temperature supercritical drying". *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 1505-1510.
- [4] Dunn, P.C., et al. "Silica supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis". *Applied Catalysis A*, 275 (2005) 233-238.
- [5] Zhang, G., et al. "Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy of nano-cobalt silicate hydroxide for supercapacitor". *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 723-729.
- [6] Dalmon, J.A., et al. "Sur la préparation et la structure de silicates basiques de cobalt et de magnésium du type talc et antigorite". *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris Serie C*, 267 (1968) 610-613.
- [7] Dalmon, J.A., et al. "Silicates basiques de cobalt: talc et antigorite". *Journal de Chimie Physique*, 70 (1973) 214-224.
- [8] Martin, F., et al. J. "Random Distribution of Ge and Si in synthetic talc: an EXAFS and FTIR study". *European Journal of Mineralogy*, 8 (1996) 289-299
- [9] Bruce, L.A., et al. "Hydrothermal synthesis and characterization of Cobalt clays". *Clays and Clay Minerals*, 34 (1986) 25-36.
- [10] Petit, S., et al. "Refined relationship between the position of the fundamental OH stretching and the first overtones of clays". *Physics and Chemistry of Minerals*, 31 (2004) 585-592
- [11] Al-Oweini, R., et al. "Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and RⁿSi(OR')₃ precursors". *Journal of Molecular Structure*, 919 (2009) 140-145.
- [12] Ortega-Zarzosa, G., et al. "Cobalt Oxide/Silica Xerogels Powders: X-Ray Diffraction, Infrared and Visible Absorption Studies". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 24 (2002) 23-29
- [13] Klopogge, J.T. et al. "Low temperature synthesis of cobalt clays" *J. Materials Science Letters*, 21 (2002) 931-933.

- [14] Nijhuis, T.A., et al. "Preparation of monolithic catalysts". *Catalysis Reviews*, 43/4 (2001) 345-380.
- [15] Pajonk, G.M., et al. "Microstructural characterization of silica aerogels using scanning electron microscopy". *Journal of Materials Science*, 31 (1996) 5683-5689.
- [16] Gupta, V., et al. "Potentiostatically deposited nanostructured α -Co(OH)₂: A high performance electrode material for redox-capacitors". *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 2315-2319.
- [17] Jin, L., et al., "Hydrothermal synthesis of Co₃O₄ with different morphologies towards efficient Li-ion storage". *Royal Society of Chemistry Advances*, 4 (2014) 6083-6089.
- [18] Carta, D., et al. "Structural and Magnetic characterization of Co and Ni Silicate Hydroxides in Bulk and in Nanostructures within Silica Aerogels". *Chemistry of Materials*, 21/5 (2009) 945-953.
- [19] Dutta, P., et al. "Characteristics of Cobalt Nanoneedles in 10% Co/Aerogel Fischer-Tropsch Catalyst". *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 5183-5186.
- [20] Riva, R., et al. "Metal-support interaction in Co/SiO₂ and Co/TiO₂". *Applied Catalysis A*, 286 (2005) 111-123.
- [21] Ernst, B., et al. "Preparation and characterization of Fischer-Tropsch active Co/SiO₂ catalysts". *Applied Catalysis A*, 186 (1999) 145-168.
- [22] Infantes-Molina, A., et al., "Catalysts based on Co/zirconium doped mesoporous silica MSU for the hydrogenation and hydrogenolysis/hydrocracking of tetralin". *Applied Catalysis A*, 286 (2005) 239-248.
- [23] Kim, M.H., et al. "Low-temperature continuous wet oxidation of trichloroethylene over CoO_x/TiO₂ catalysts". *Catalysis Communications*, 8/3 (2007) 462-466.
- [24] Salim, M.A., et al. "X-ray photoelectron spectroscopy study of sodium germanate glass containing cobalt oxide"
- [25] Van Elp, J., et al. "Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO₂". *Physical Review B*, 44/12 (1991) 6090-6103.
- [26] Ming, H., et al. "Characterization of cobalt Fischer-Tropsch catalysts I. Unpromoted cobalt-silica gel catalysts". *Applied Catalysis A*, 123 (1995) 23-36.

Capítol 4.

Reacció a pressió atmosfèrica

En aquest capítol s'avalua el comportament catalític dels diferents catalitzadors en la reacció de ESR, fonamentalment en termes de conversió d'etanol i selectivitat envers la producció d'hidrogen.

En primer lloc es descriu el sistema de reacció utilitzat i les condicions en les que s'ha utilitzat. Seguidament s'avalua, una per una, totes les sèries de catalitzadors preparats seguint el mateix ordre del capítol 2, on es detallava la seva preparació.

Posteriorment, al capítol 6, s'analitza el comportament d'alguns catalitzadors, escollits en base als resultats obtinguts, a pressió elevada amb i sense separació posterior d'hidrogen amb una membrana selectiva.

4.1. Descripció del sistema de reacció

Els estudis a pressió ambiental s'han dividit en dos tipus:

- L'anàlisi de l'evolució de la conversió d'etanol i la mesura del temps de resposta dels diversos catalitzadors s'ha realitzat utilitzant com a sistema de detecció un espectròmetre de masses (MKS Cirrus) ja que permet la mesura del contingut d'etanol en un corrent gasós en pocs segons i en continu. El rang de masses analitzat ha estat de 1 a 60 uma.
- L'avaluació de la selectivitat dels diferents catalitzadors s'ha realitzat utilitzant com a sistema d'anàlisi un microcromatògraf de gasos (Agilent 3000A), un equip que permet determinar el contingut del corrent gasós amb gran precisió cada pocs minuts i en continu, a través de les tres columnes MS 5Å, Plot U i Stabilwax.

En ambdós casos el sistema de reacció utilitzat ha estat el mateix, es mostra a la figura 4.1.1.

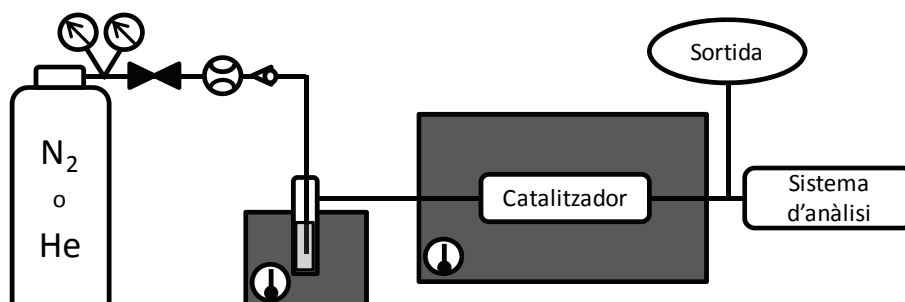


Figura 4.1.1. Esquema del sistema de reacció per als experiments a pressió atmosfèrica.

Un flux de 25 ml/min de gas portador, He o N₂ s'ha fet circular a través d'una solució de EtOH:H₂O (1:9 en volum) continguda en un saturador (amb temperatura controlada en un bany d'aigua, Selecta Precistern) resultant un corrent amb un 1% de EtOH i un 3% de H₂O (molar). El flux de gas enriquit s'ha fet circular a través de tubs de 1/8" (Swagelok®) fins connectar amb el reactor tubular (Swagelok®) on s'ha introduït prèviament el monòlit catalitzador entre dos fragments de llana de vidre (Merk), dins un forn ceràmic amb una precisió de $\pm 0,5$ °C (Carbolite® MTF R138/400 amb un controlador de temperatura Eurotherm 3216). El corrent de sortida s'ha canalitzat també utilitzant tubs de 1/8" (Swagelok®) fins connectar amb el sistema d'anàlisi adient per a cada estudi. El temps de contacte ha estat de 12,2s. La càrrega d'etanol ha estat de 0,2 μ mol EtOH/min.

Reactiu	Nom	Fòrmula	Pes Molecular (g/mol)	Puresa	Fabricant
N ₂	nitrogen	N ₂	28,01	>99,9%	Abelló Linde
He	heli	He	4,00	>99,9%	Abelló Linde
EtOH	etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	>99,8%	Panreac
H ₂ O	aigua	H ₂ O	18,01	>99,9%	Millipore

Taula 4.1.1. Reactius i gasos portadors utilitzats durant els tests catalítics.

Cal esmentar que cap mostra ha rebut cap tractament previ a la reacció i que totes les mostres s'han conservat sota condicions ambientals.

DEFINICIONS:

El comportament catalític dels diferents catalitzadors s'ha avaluat mitjançant el càlcul (mètodes descrits al capítol 8.1) i posterior comparació de diversos paràmetres que es mostren a continuació:

- Conversió d'etanol: C (%)

$$C(\%) = \frac{N_{\text{EtOH}}(\text{entrada}) - N_{\text{EtOH}}(\text{sortida})}{N_{\text{EtOH}}(\text{entrada})} \times 100$$

N_{EtOH} = mols d'etanol

La conversió d'etanol determina la fracció de mols d'etanol que han reaccionat respecte els mols inicials d'etanol que s'han introduït al reactor. S'ha escollit l'etanol donat que és aquest el reactiu limitant en les condicions d'operació utilitzades.

- Selectivitat: S (%)

$$S_i(\%) = \frac{X_i}{\sum_{i=1}^{i=n} X_i} \times 100$$

X_i = fracció molar del producte

La selectivitat d'un producte determina la generació d'un determinat producte en relació a la suma de tots els productes generats.

- Eficiència envers la ESR: $S_{\text{ESR}}(\%)$

$$S_{\text{ESR}}(\%) = S_{\text{H}_2} + S_{\text{CO}_2}$$

L'eficiència és una mesura de la selectivitat del catalitzador envers els productes desitjats de la ESR.

- Rendiment: $Y_i(\%)$

$$Y_i(\%) = S_i \cdot C$$

El rendiment és una mesura que permet estudiar la selectivitat i la conversió d'etanol conjuntament.

4.2. Sèrie AER-CoSi

ESTUDI DE L'ACTIVITAT

El comportament catalític de dues sèries de mostres, AER-CoSi(V) i AER-CoSi(L), s'ha estudiat durant diferents cicles tèrmics no consecutius, conservant les mostres sota atmosfera ambient entre cicles per a simular condicions reals d'operació. La següent figura i taula resumeixen les condicions de l'estudi que s'ha realitzat:

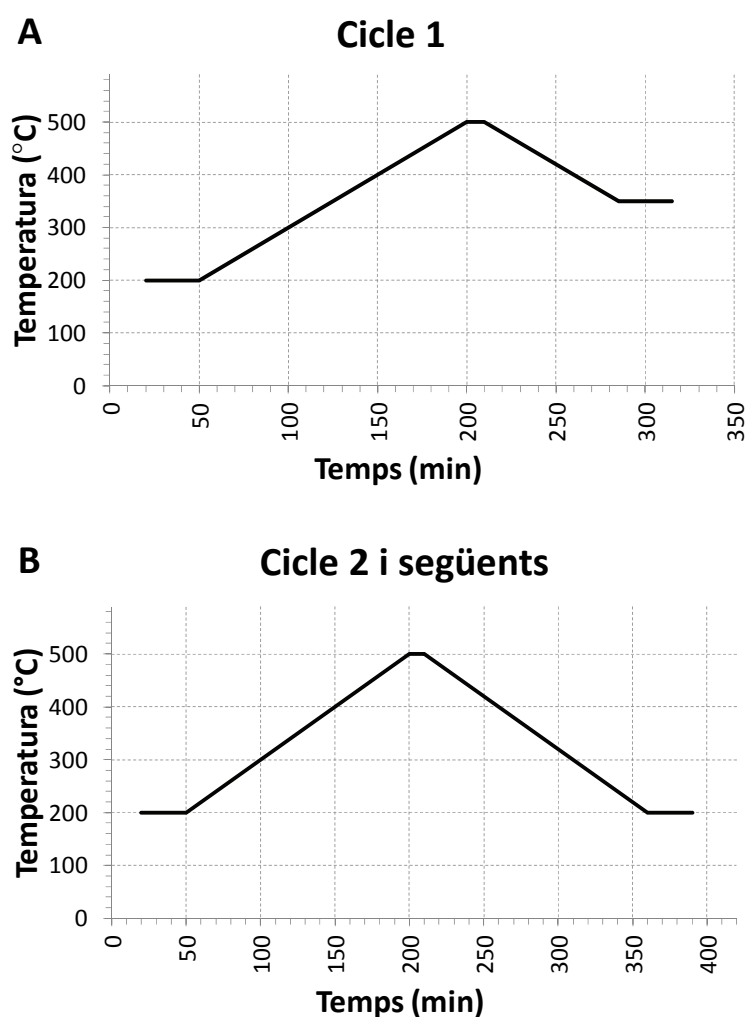


Figura 4.2.1. Evolució de la temperatura amb el temps per als cicles estudiats amb les mostres AER-CoSi.

CICLE	SECTOR	ml/min	T _i (°C)	T _f (°C)	°C/min	t (min)
1	0	0	25	200	-	-
	1	0	200	200	0	10
	2	25	200	500	2	150
	3	25	500	500	0	10
	4	25	500	350	-2	75
	5	25	350	350	0	10
	6	0	350	25	-	-
2 i següents	0	0	25	200	0	-
	1	0	200	200	2	10
	2	25	200	500	2	150
	3	25	500	500	0	10
	4	25	500	200	-2	150
	5	25	200	200	0	10
	6	0	200	25	-	-

Taula 4.2.1. Tractaments tèrmics realitzats per a les mostres AER-CoSi.

L'evolució de la conversió d'etanol durant els tres primers cicles tèrmics es mostra a la figura 4.2.2.

En el gràfic 4.2.2 s'observa que el comportament, en ambdues mostres, a nivell de conversió entre els cicles tèrmics és molt diferent, especialment entre el primer cicle i la resta. No s'ha realitzat cap tractament previ de les mostres, per tant, el diferent comportament que s'observa entre el primer cicle i els posteriors es deu fonamentalment al fet de que durant el cicle 1 ambdues mostres pateixen un procés de desorció de possibles residus presents a la superfície (cal recordar que l'assecat supercrític s'ha realitzat utilitzant etanol com a solvent) i que durant l'assecat supercrític es generen diferents subproductes a partir de l'etanol.

Durant el primer cicle es pot observar acetaldehid fins als 300 °C, probablement ja present a la mostra com a residu de l'assecat supercrític. És a partir d'aquesta temperatura que es comença a observar un increment de la quantitat d'acetaldehid, acetona i diòxid de carboni però encara la generació d'hidrogen es manté molt per sota dels valors estequiomètrics, a causa del consum generat durant l'activació del catalitzador. Posteriorment, a uns 430 °C s'observa un canvi molt notable, amb un increment molt abrupte del rendiment d'hidrogen, diòxid de carboni i metà, mentre que d'altra banda l'acetona i l'acetaldehid pràcticament desapareixen indicant que el catalitzador ja ha finalitzat la seva activació i a més la temperatura ja és suficient per a que es produeixi la reacció de reformació de l'acetaldehid i l'acetona.

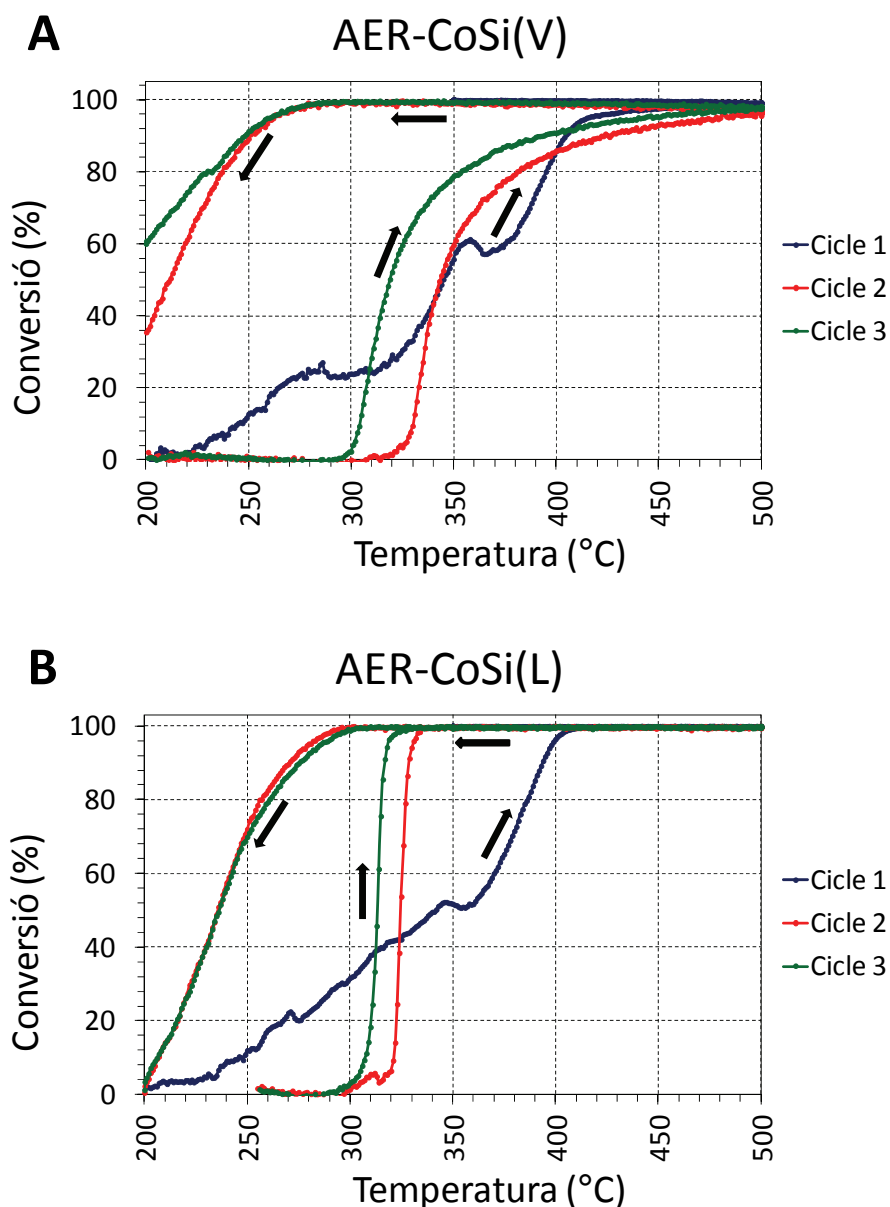


Figura 4.2.2. Conversió d'etanol en funció de la temperatura per als tres primers cicles estudiats en les mostres AER-CoSi(V) (A) i AER-CoSi(L) (B).

A la figura 4.2.3 s'observa l'evolució del rendiment dels principals productes i subproductes obtinguts per a la mostra AER-CoSi(V) per al tres primers cicles durant l'etapa d'escalfament.

L'evolució del rendiment dels diferents productes i subproductes durant el segon cicle és molt diferent al comportament observat durant el primer cicle, tal i com també s'observa en termes de conversió d'etanol. En primer lloc, la generació d'hidrogen és major a totes les temperatures. Aquest fet sembla indicar que el catalitzador s'activa durant el segon cicle de forma ràpida i amb un menor consum d'hidrogen respecte al primer cicle, donat que només s'ha oxidat superficialment, mostrant un comportament catalític, en termes de selectivitat i conversió molt semblant en els cicles 2 i 3. A

diferència del primer cicle, no s'ha observat formació d'acetona durant els cicles 2 i 3.

La següent taula mostra la temperatura a la qual s'assoleix una determinada conversió per a cadascun dels experiments per a la mostra AER-CoSi(V):

Cicle	T_{10%}	T_{25%}	T_{50%}	T_{75%}	T_{90%}	ΔT₁₀₋₉₀	ΔT₁₀₋₇₅
1	244	312	344	390	404	171	146
2	330	334	343	370	423	160	40
3	304	308	318	342	395	146	38

Taula 4.2.2. Temperatura (°C) per a diferents valors de conversió per a la mostra AER-CoSi(V).

Durant el primer cicle l'activació (figura 4.2.3.a) del catalitzador té lloc en un rang de temperatura molt ampli, mentre que en els cicles posteriors l'activació és aproximadament 3,6 vegades més ràpida i millora a mesura que s'augmenta el número de cicles assolint el 75% de conversió a una temperatura 20 °C més baixa en el segon cicle i 48 °C més baixa en el tercer.

La corba d'activació per als cicles segon (figura 4.2.3.b) i tercer (figura 4.2.3.c) mostra dues parts diferenciades: una primera part on l'augment de la conversió és produeix sobtadament en un rang de temperatura molt petit, aproximadament fins al 50% de conversió, i una segona part on es produeix una frenada en l'augment de la conversió que sembla indicar que s'ha generat un control de la reacció en l'etapa de difusió als porus, entre el 50 % i el 85% de conversió i posteriorment l'etapa determinant de l'evolució de l'activitat catalítica esdevé la transferència de massa [1].

S'observa un cicle d'histeresi de gran amplitud, el catalitzador es manté actiu durant el refredament mantenint el 90% de conversió fins als 250 °C. Això indica que els centres actius es generen sota condicions de reacció.

Si es llegeixen els valors de temperatura per a les mateixes conversions seleccionades en la sèrie (L) a la figura 4.2.2(B) s'obté la següent taula:

Cicle	T_{10%}	T_{25%}	T_{50%}	T_{75%}	T_{90%}	ΔT₁₀₋₉₀	ΔT₁₀₋₇₅
1	245	285	341	382	393	148	137
2	321	323	325	327	329	8	6
3	307	311	313	315	317	10	8

Taula 4.2.3. Temperatura (°C) per a diferents valors de conversió per a la mostra AER-CoSi(L).

S'observa novament que el comportament catalític difereix molt durant el primer cicle si ho comparem amb els cicles posteriors. Al primer cicle, la

fase activa present, el talc de cobalt, mostra una activació lenta i gradual, en un rang de temperatura molt més ampli que en els cicles posteriors.

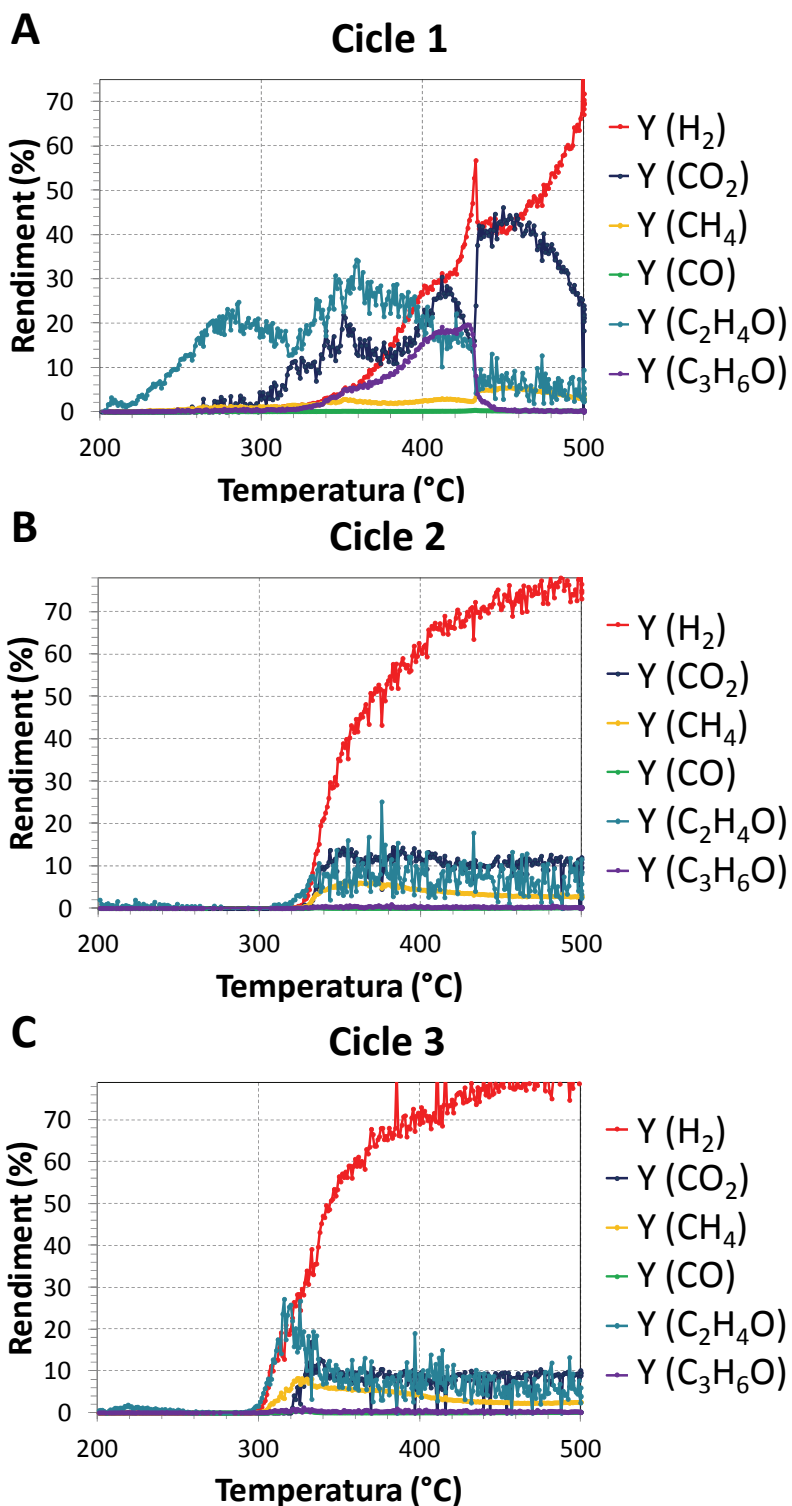


Figura 4.2.3. Rendiment dels productes de la reformació catalítica i dels principals subproductes en funció de la temperatura per als tres primers cicles estudiats en les mostres AER-CoSi(V) durant la fase d'escalfament (resultats obtinguts amb espectrometria de masses).

En aquesta mostra no s'observa una davallada en la velocitat d'activació en assolir conversions elevades, de fet l'activació té lloc de manera gairebé instantània, en un rang de temperatura proper als 10 °C, unes 15 vegades més ràpid respecte el primer cycle. També s'observa una disminució progressiva de la temperatura d'activació a mesura que augmenta el número de cycles, per exemple, entre els cycles 2 i 3, el 50% de la conversió d'etanol s'obté a una temperatura 12 °C inferior en el cycle 3 amb respecte del cycle 2.

Igual que en el cas anterior, durant l'etapa de refredament, el catalitzador presenta una disminució progressiva de la conversió d'etanol a partir dels 300 °C, mantenint un valor superior al 90% fins als 270 °C.

El primer cycle de les dues mostres no presenta grans diferències. Posteriorment, durant els cycles 2 i 3, les diferències que s'observen entre les sèries AER-CoFeSi i AER-CoSi(L) s'han generat a causa de la seva diferent porositat, en les mostres (V) la mescla d'aerogel i xerogel no presenta la mateixa eficiència en termes de transferència de massa que les mostres de la sèrie AER-CoSi (L) on només s'ha observat aerogel (tal i com s'ha vist al capítol 3).

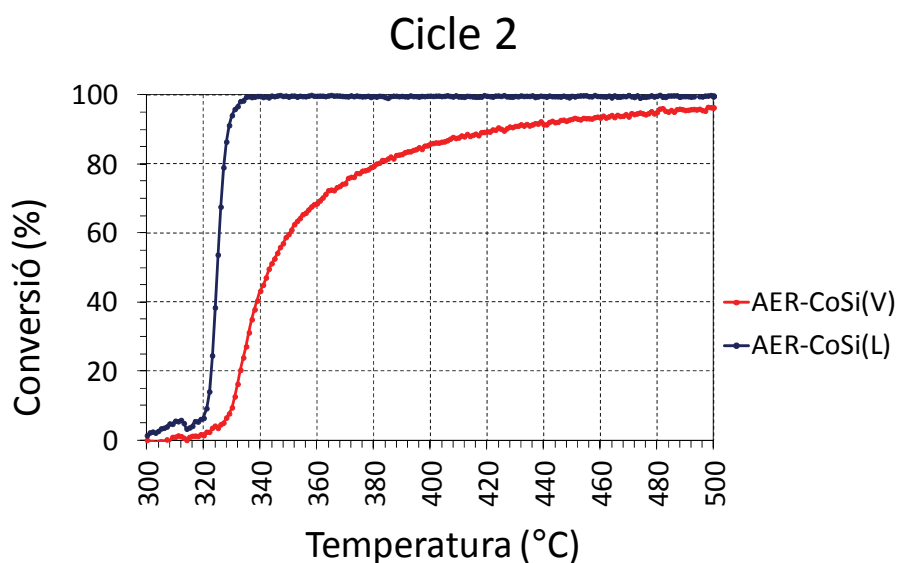


Figura 4.2.4. Comparativa de la conversió d'etanol en funció de la temperatura per al cycle 2 en les mostres AER-CoSi.

Inicialment, el comportament de les dues mostres és molt similar, en el primer terç de l'activació, on té lloc el control cinètic de la reacció. A partir del 50% de conversió l'activació de les dues mostres esdevé molt diferent, ja que és en aquesta fase on el control de la reacció pot venir determinada per la transferència de massa, molt més afavorida en el catalitzador de major contingut en aerogel i per tant més porós, tal i com s'observa a la figura 4.2.4 per al cycle 2.

L'estudi del rendiment dels diferents productes i subproductes de la ESR durant la fase d'escalfament de les motres AER-CoSi(L) es mostra a la figura 4.2.5.

Durant el primer cicle el comportament observat és molt similar al mostrat pel catalitzador AER-CoSi(V) (figura 4.2.3). El catalitzador mostra un consum net d'hidrogen a temperatures baixes, per sota de 350 °C, on predomina la generació d'acetaldehid i acetona. Entre 350 i 425 °C s'inicia la ESR ja que es comença a observar la generació de diòxid de carboni i un increment notable de la generació d'hidrogen. Però és a 425 °C on es produeix un gran canvi, desapareixent la presència d'acetona i pràcticament també d'acetaldehid i augmentant notablement la producció de productes de la ESR, pràcticament aquest fet succeeix a la mateixa temperatura que la mostra AER-CoSi(V) (430 °C).

Durant els cicles posteriors, el comportament observat és diferent al primer cicle, tal i com succeeix en la mostra anteriorment AER-CoSi(V). En aquest cas a partir del segon cicle i successius l'evolució de la relació de productes i subproductes es semblant, diferint únicament en termes de temperatura, ja que amb cada cicle la temperatura d'activació disminueix.

El catalitzador, AER-CoSi(L) mostra un comportament que es pot dividir en tres etapes diferenciades. En una primera etapa el catalitzador no mostra pràcticament cap activitat fins a que s'assoleix la temperatura necessària per tal de que s'iniciï la deshidrogenació de l'etanol. A partir d'aquesta temperatura s'observa una gran generació d'acetaldehid i hidrogen en proporcions iguals, aquesta reacció és probablement la primera etapa del procés de ESR en els catalitzadors de talc de Co i a més permet la reducció parcial de la fase activa a temperatures baixes. Amb pocs graus de temperatura el catalitzador assoleix la capacitat de reformar l'acetaldehid obtenint-se majoritàriament els productes de la ESR fins arribar a conversió d'etanol total. A diferència del primer cicle, no s'ha observat formació d'acetona durant els cicles 2 i 3, tal i com succeeix en el catalitzador AER-CoSi.

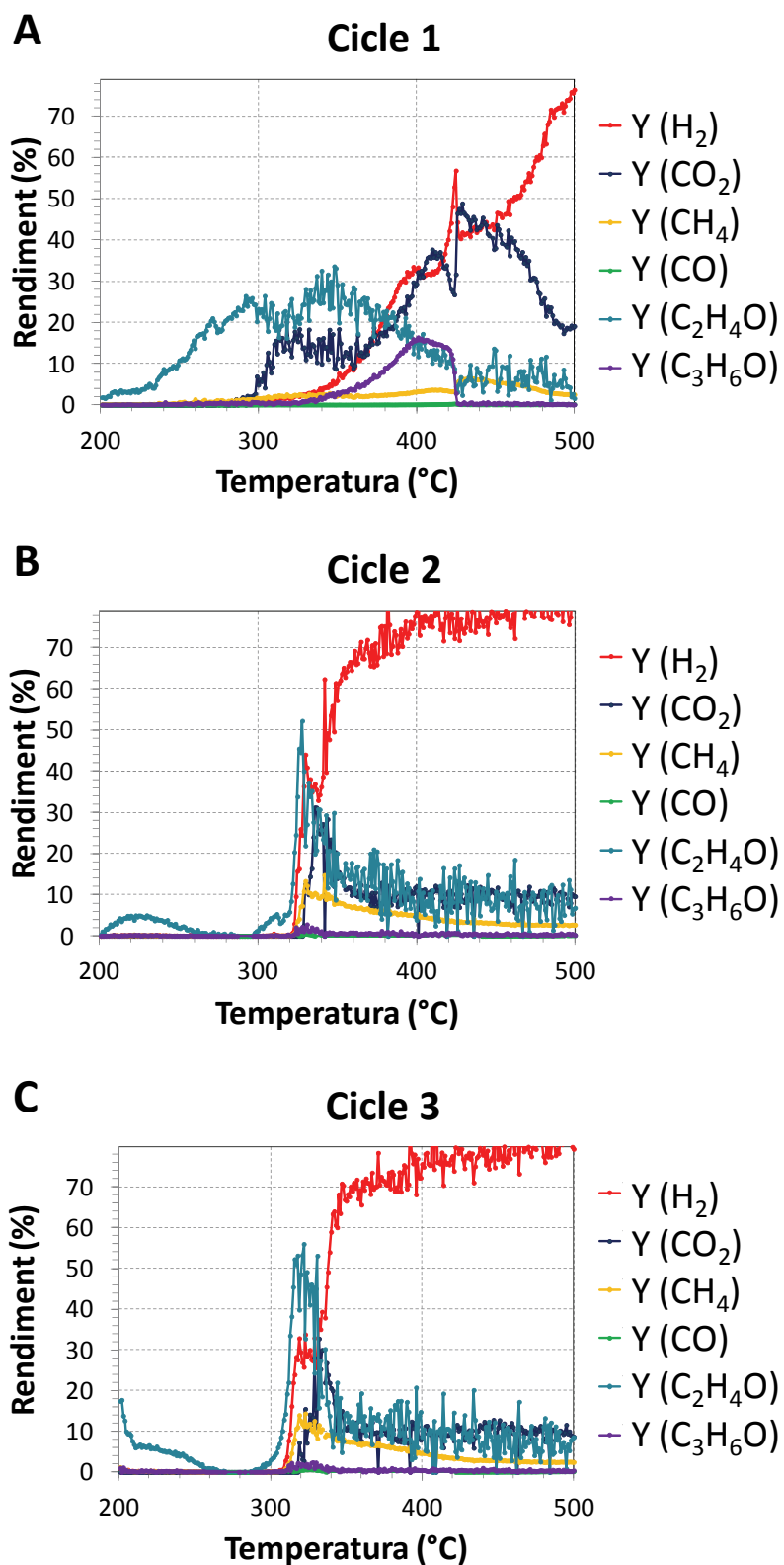


Figura 4.2.5. Rendiment dels productes de la reformació catalítica i dels principals subproductes en funció de la temperatura per als tres primers cicles estudiats en les mostres AER-CoSi(L) durant la fase d'escalfament (resultats obtinguts amb espectrometria de masses).

S'ha estudiat la reducció de la temperatura d'activació per a la mostra AER-CoSi(L) al llarg de 3 cicles més, en les mateixes condicions que el cicle 2. El resultat es mostra a la figura 4.2.6:

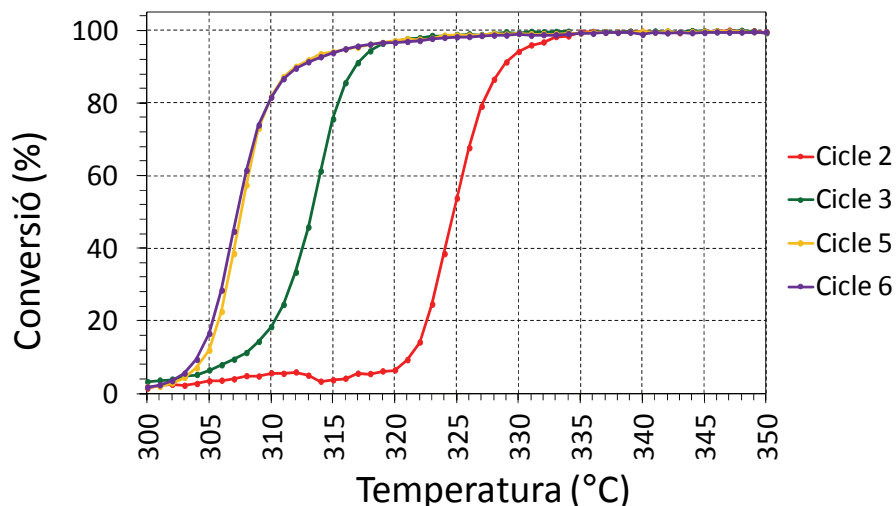


Figura 4.2.6. Conversió d'etanol en funció de la temperatura per a diferents cicles en la mostra AER-CoSi(L).

S'observa que a partir del cicle 5 la temperatura d'activació s'estabilitza, assolint el 50% de conversió a 308 °C. Aquesta temperatura és molt més baixa que les descrites prèviament a la bibliografia per a altres catalitzadors de Co per ESR [2-11], per tant, el talc de cobalt és una fase catalíticament més activa que les referències citades a temperatures moderades.

Cicle	T _{10%}	T _{25%}	T _{50%}	T _{75%}	T _{90%}	ΔT ₁₀₋₉₀	ΔT ₁₀₋₇₅
2	321	323	325	327	329	8	6
3	307	311	313	315	317	10	8
5	304	306	308	309	312	8	5
6	304	306	307	309	312	8	5

Taula 4.2.4. Temperatura (°C) per a diferents valors de conversió per a la mostra AER-CoSi(L) en els cicles tèrmics mostrats a la figura 4.2.6.

Un cop s'ha estudiat l'estabilitat del catalitzador AER-CoSi(L) durant 6 cicles d'encès i apagat, s'ha procedit a avaluar la resistència del catalitzador a l'oxidació mitjançant l'escalfament de la mostra en aire a temperatures inferior i superiors al inici de l'activació: 290 °C i 340 °C, respectivament. Un cop assolida aquesta temperatura el sistema s'ha connectat a l'alimentació. A continuació es mostra la conversió obtinguda en ambdós cicles:

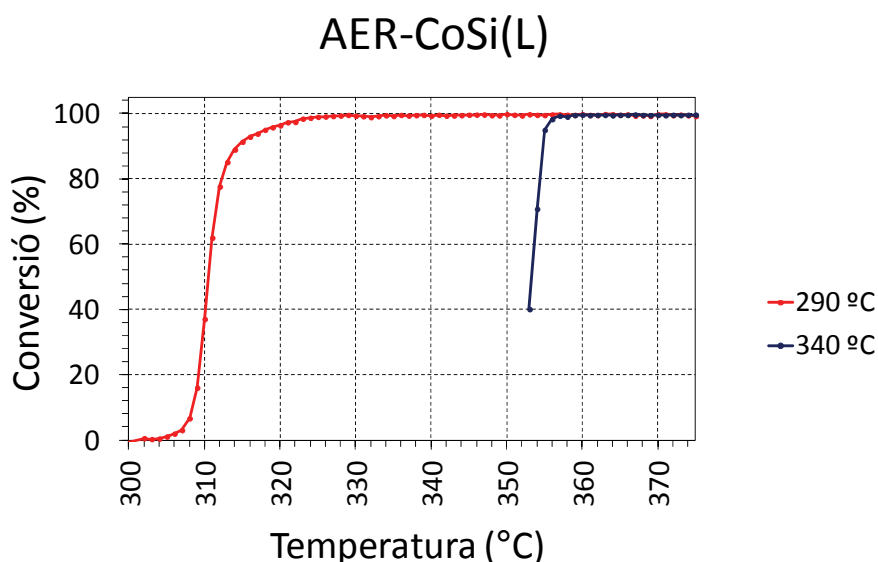


Figura 4.2.7. Conversió d'etanol en funció de la temperatura per als tests de resistència a l'oxidació en la mostra AER-CoSi(L).

S'observa que la fase activa és resistent a l'oxidació al menys fins als 340 °C, ja que no s'altera el seu comportament catalític. Aquest fet confirma la utilitat d'aquest sistema en un entorn real, ja que no caldria mantenir el catalitzador sota cap mena d'ambient inert ni fer cap tractament d'activació previ, és més, la seva ràpida resposta i excel·lent resistència a l'oxidació a temperatures majors a la temperatura d'activació del catalitzador farien possible el funcionament senzillament escalfant el reactor i alimentant-lo, generant així hidrogen in situ en un sistema mòbil sense tenir que esperar o suplir la falta d'hidrogen amb un sistema addicional.

ESTUDI DE LA SELECTIVITAT I L'ESTABILITAT

La selectivitat de la mostra AER-CoSi(L) s'ha estudiat utilitzant com a sistema de detecció un microcromatògraf de gasos a diferents temperatures, durant un assaig de llarga durada, on s'ha realitzat el tractament tèrmic descrit a continuació:

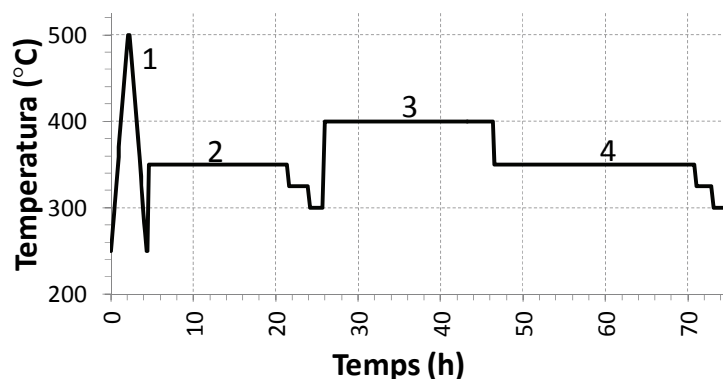


Figura 4.2.8. Tractament tèrmic realitzat durant l'assaig d'estabilitat per a la mostra AER-CoSi(L).

L'experiment s'ha dividit en quatre etapes consecutives diferenciades. Durant la primera etapa s'ha activat el catalitzador mitjançant un cicle tèrmic similar al realitzat anteriorment en els tests d'activació. Seguidament s'ha mantingut el catalitzador a una temperatura de 350 °C durant unes 17 h. En una tercera etapa s'ha augmentat la temperatura fins a 400 °C durant unes 20 h, per a envellir el catalitzador per a posteriorment tornar a assolir 350 °C, mantenint aquesta temperatura unes 27 h, i així poder comparar les selectivitats obtingudes abans i després de l'envelliment.

Les selectivitats promig calculades que s'han obtingut són:

T (°C)	C(%)	S(H ₂)	S(CO ₂)	S(CH ₄)	S(CO)	S(CH ₃ CHO)	S(CH ₃ COCH ₃)
300	99%	66,7%	16,6%	5,2%	7,0%	4,1%	0,4%
325	100%	68,7%	23,0%	0,9%	7,1%	0,2%	0,1%
350	100%	68,7%	23,2%	1,0%	7,1%	0,0%	0,0%
400	100%	70,7%	22,7%	1,9%	4,7%	0,0%	0,0%

Taula 4.2.5. Conversió d'etanol (C%) i Selectivitats mesurades durant el tractament de llarga durada per a la mostra AER-CoSi(L) a diferents temperatures seleccionades.

Durant l'activació i a temperatures moderades l'acetaldehid generat a través de la deshidrogenació de l'etanol (EQ6) no es reforma totalment, fet que, genera la presència d'acetona formada per condensació d'acetaldehid. A mesura que augmenta la temperatura s'elimina l'acetaldehid i l'acetona com a subproductes. El rendiment envers la ESR augmenta a conseqüència de la disminució de la producció dels subproductes metà i monòxid de carboni. El catalitzador d' AER-CoSi(L) no només s'activa ràpidament sinó que presenta una eficiència vers l'ESR del 93,4% a 400 °C.

A temperatures per sobre de 325 °C, és a dir, en condicions de conversió total, la selectivitat obtinguda a cada temperatura s'ha mantingut estable i independentment del temps de reacció i de la història tèrmica acumulada, tal i com s'observa a la figura 4.2.8:

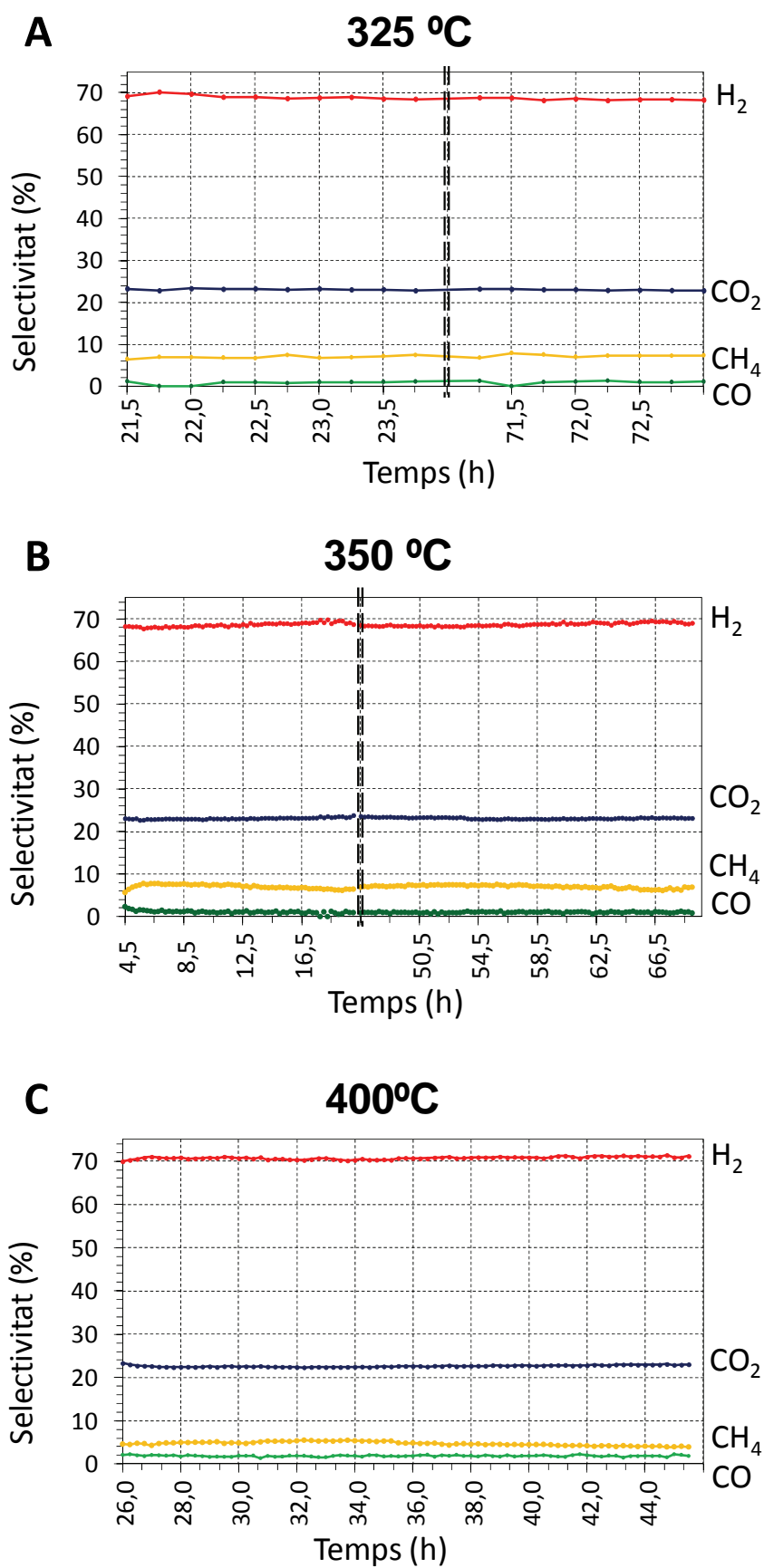


Figura 4.2.9. Selectivitat en funció del temps de tractament a 325 °C (A), 350 °C (B) i 400 °C (C) per a la mostra AER-CoSi(L).

En la tercera etapa del tractament, l'envelliment a 400 °C, la selectivitat s'ha mantingut constant durant les 20 h. Ha estat en aquesta etapa on s'ha obtingut el major rendiment envers l'ESR, és a dir, on la generació de subproductes ha estat mínima, només un 6,6 %, en forma de CO i CH₄. D'altra banda, la comparació de les etapes 2 i 4, a 350 °C, mostra que no ha tingut lloc cap desactivació durant l'etapa d'envelliment (etapa 3), ja que no s'ha observat cap canvi en termes de conversió d'etanol i selectivitat.

Aquest estudi confirma l'estabilitat del sistema que no ha mostrat cap desactivació aparent després de 5 dies de funcionament continu. El rendiment del catalitzador respecte l'ESR s'ha mantingut per sobre del 90% per a temperatures superiors a 325 °C, arribant a assolir valors del 94% a 400 °C. Els subproductes majoritaris que s'han detectat per sobre de 325 °C són el CO i el CH₄ els quals no només disminueixen la producció d'hidrogen sinó que en el cas del CO també poden dificultar l'aplicació final del catalitzador a l'hora d'alimentar una pila de combustible polimèrica de baixa temperatura.

4.3. Sèrie AER-CoFeSi

Després de l'estudi de les mostres AER-CoSi, s'ha preparat una segona sèrie de catalitzadors amb el mateix aerogel però afegint addicionalment Fe durant l'etapa d'impregnació (capítol 2). L'objectiu és disminuir la producció de monòxid de carboni, un subproducte que no només redueix la producció d'H₂ sinó que, pot fer inviable l'ús del catalitzador en piles de combustible amb membrana polimèriques de baixa temperatura [12].

Estudis previs han demostrat que l'addició de ferro als catalitzadors amb cobalt augmenta l'activitat catalítica del sistema, permetent utilitzar el catalitzador a temperatures més moderades i per tant afavorir la selectivitat cap a al CO₂ en la reacció de WGS a mesura que disminueix la temperatura d'operació (EQ12) i disminuint la producció de monòxid de carboni [13-18].

A més, l'addició de Fe dificulta la descomposició de l'acetaldehid, disminuint per tant la producció de metà, l'altre subproducte principal obtingut en les sèries prèviament estudiades.

ESTUDI DE L'ACTIVITAT

En primer lloc s'ha estudiat l'efecte del dopatge de Fe en l'activació del catalitzador. S'ha realitzat una sèrie de 3 cicles tèrmics en condicions iguals a les realitzades en les sèries d'AER-CoSi(L). Les condicions de l'experiment es mostren a continuació:

CICLE	SECTOR	ml/min	T _i (°C)	T _f (°C)	°C/min	t (min)
1	0	0	25	200	-	-
	1	0	200	200	0	10
	2	25	200	500	2	150
	3	25	500	500	0	10
	4	25	500	350	-2	75
	5	25	350	350	0	10
	6	0	350	25	-	-
2 i següents	0	0	25	200	0	-
	1	0	200	200	2	10
	2	25	200	500	2	150
	3	25	500	500	0	10
	4	25	500	200	-2	150
	5	25	200	200	0	10
	6	0	200	25	-	-

Taula 4.3.1. Relació de les condicions de temperatura i temps per als cicles tèrmics estudiats amb la mostra AER-CoFeSi.

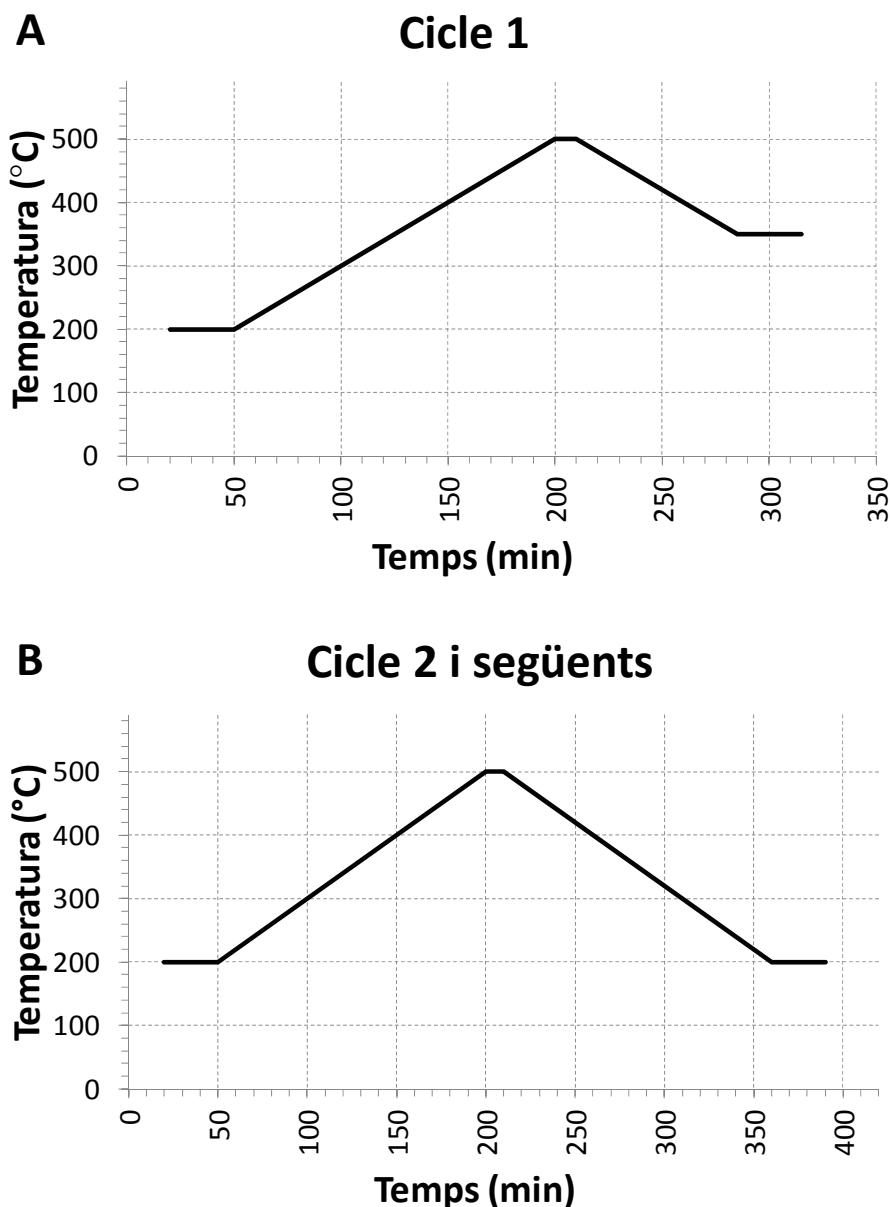


Figura 4.3.1. Esquema dels tractaments tèrmics realitzats per a la mostra AER-CoFeSi.

El comportament del catalitzador en termes de conversió d'etanol durant l'escalfament fins a 500 °C es mostra a la figura 4.3.2.

S'observa un comportament catalític molt semblant al mesurat anteriorment per a la mostra AER-CoSi. El primer cicle catalític mostra una evolució de la conversió al llarg d'un rang de temperatura i temps molt ampli, a diferència dels cicles posteriors, on l'activació té lloc en un rang de temperatura i temps molt inferior.

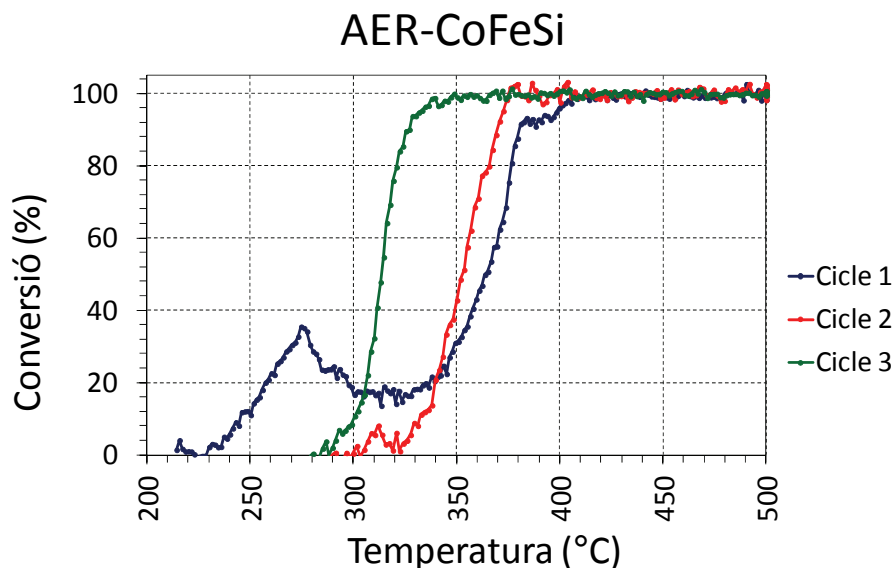


Figura 4.3.2. Conversió d'etanol respecte de la temperatura per a la mostra AER-CoFeSi durant tres cicles tèrmics.

S'observa també una disminució en la temperatura d'activació entre el cicle 2 i el cicle 3, fet que ja s'ha observat en les mostres sense contingut en Fe.

La comparació de les temperatures durant l'augment de la conversió en l'escalfament permet avaluar l'efecte de l'addició de Fe en el catalitzador:

Cicle	T _{10%}	T _{25%}	T _{50%}	T _{75%}	T _{90%}	ΔT_{10-90}	ΔT_{10-75}
1	254	275	398	410	417	163	156
2	333	343	352	362	369	36	29
3	301	308	313	319	325	24	18

Taula 4.3.2. Temperatures seleccionades (en °C) per a determinats valors de conversió d'etanol per a la mostra AER-CoFeSi durant els tres primers cicles tèrmics.

L'evolució de la conversió amb la temperatura un cop el catalitzador ha estat activat, als cicles 2 i 3, mostra però, algunes diferències significatives:

- Durant el cicle 2 la mostra amb Fe assoleix el 90% de la conversió 40°C més tard, a 369 °C.
- Durant el cicle 3, la millora en la temperatura respecte del cicle 2 que s'observa es de 21 °C per al 50% de conversió. En el cas de la mostra d'AER-CoSi(L) la disminució de la temperatura que es va observar correspon a 8 °C.
- Durant el cicle 3 la temperatura a la qual s'observa el 90% de conversió és 7 °C superior a la mostra sense Fe afegit, tot i que la temperatura a la que s'assoleix el 50% de conversió coincideix amb la mostra sense dopatge de ferro, degut a que el rang de temperatura d'activació es manté més ampli, en 24 °C, 14 °C per sobre del rang observat prèviament en la mostra AER-CoSi(L).

També s'ha estudiat el comportament del catalitzador durant la fase de refredament, que també es mostra a la figura 4.3.3:

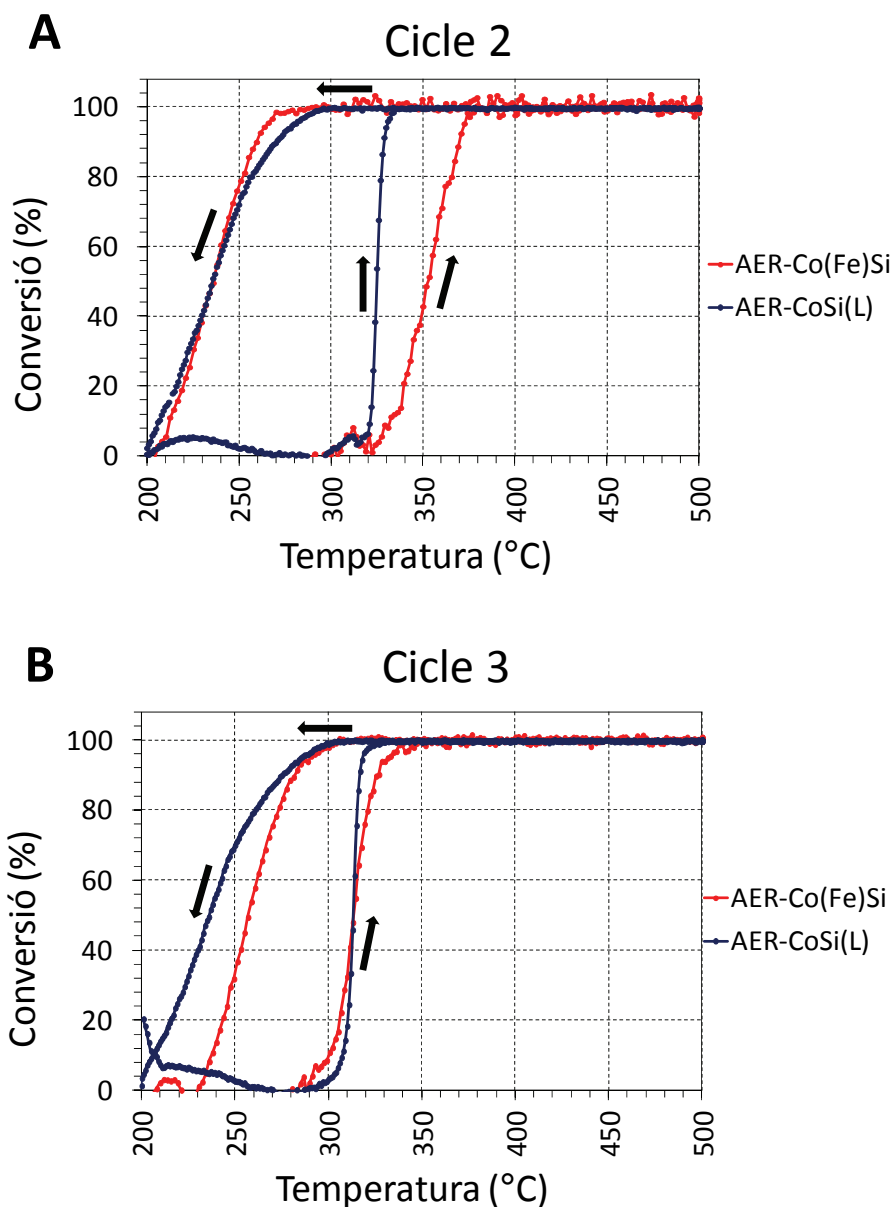


Figura 4.3.3. Evolució de la conversió d'etanol per a les mostres AER-CoSi(L) (blau) i AER-CoFeSi (vermell) en els cicles tèrmics 2 (A) i 3 (B).

A diferència de la mostra d'AER-CoSi(L), la mostra enriquida amb Fe mostra un comportament durant el refredament que no s'ha mantingut durant el tercer cicle, on la pèrdua de conversió s'ha produït a una temperatura considerablement major, l'histèresi del cicle tèrmic s'ha vist disminuïda enormement, al 50% de conversió uns 21 °C de diferència. En les mostres sense Fe, la disminució de la conversió amb la temperatura s'observa gairebé idèntica entre els cicles 2 i 3, a l'hora molt similar a la mostra amb Fe durant el cicle 2, tal i com s'observa a la taula.

Mostra	Cicle	T _{50%} (escalfament)	T _{50%} (refredament)	ΔT
AER-CoSi(L)	2	325	236	89
	3	313	236	77
AER-Co(Fe)Si	2	352	235	117
	3	313	257	56

Taula 4.3.3. Temperatura (en °C) de conversió 50% en l'etapa d'activació i desactivació per a les mostres AER-CoSi(L) i AER-CoFeSi.

Com a conclusió, l'activació del catalitzador amb Fe no ha mostrat cap diferència durant la fase d'escalfament respecte a la mostra de referència (AER-CoSi(L)). D'altra banda, durant la fase de refredament, s'ha observat una resposta pitjor, ja que la desactivació s'ha iniciat a temperatura més elevada.

ESTUDI DE LA SELECTIVITAT I L'ESTABILITAT

S'ha realitzat el mateix estudi de la selectivitat amb la temperatura durant un experiment de llarga durada, en les mateixes condicions al realitzat per a la mostra anàloga sense Fe, AER-CoSi(L). L'evolució de la temperatura amb el temps en forma de gràfic A continuació es mostra a la figura 4.3.4.

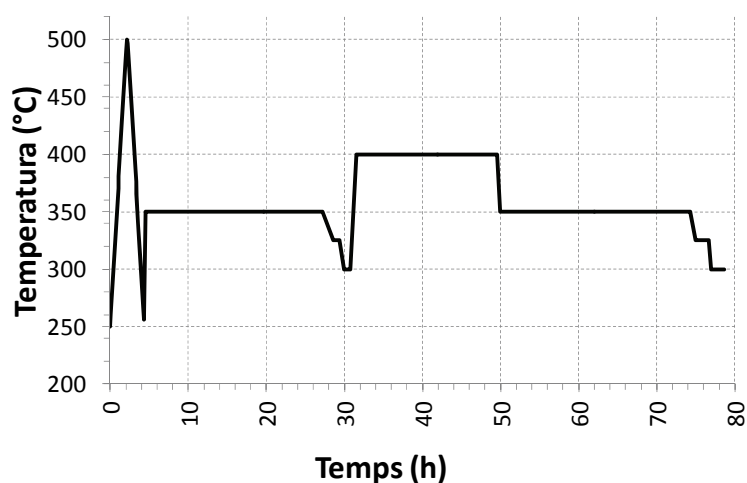


Figura 4.3.4. Tractament tèrmic realitzat durant l'assaig d'estabilitat per a la mostra d'AER-CoFeSi.

Les selectivitats promig obtingudes es mostren en forma gràfica a la figura 4.3.5 i en forma de taula a continuació:

T (°C)	S(H ₂)	S(CO ₂)	S(CH ₄)	S(CO)	S(CH ₃ CHO)	S(CH ₃ COCH ₃)
300	49,7%	3,1%	3,4%	3,2%	40,6%	0,0%
325	57,8%	6,5%	2,0%	3,9%	28,6%	1,2%
350	69,8%	14,5%	1,1%	5,8%	7,1%	1,7%
400	72,8%	23,0%	0,9%	3,3%	0,0%	0,0%

Taula 4.3.4. Selectivitats mesurades, a conversió total d'etanol, durant el tractament de llarga durada per a la mostra d'AER-CoFeSi a diferents temperatures seleccionades.

El catalitzador AER-CoFeSi mostra una menor eficiència en la conversió d'acetaldehid ja que en comparació amb l'AER-CoSi(L) (taula 4.2.5) presenta una major concentració d'acetaldehid i d'acetona (producte de la condensació de l'acetaldehid) fet que s'observa fins als 350°C. D'altra banda si s'analitzen les dades obtingudes a 400 °C s'observa que la mostra amb presència de Fe ha augmentat la selectivitat respecte l'ESR, amb un 72.8% d'hidrogen generat, en comparació amb el 70.7% obtingut en la mostra sense Fe. Aquest fet es deu a la menor producció de CO a través de la reacció WGS i a una menor activitat en la descomposició d'acetaldehid.

Podem concloure que, tot i que l'addició de Fe ha modificat negativament l'activitat del catalitzador, ha millorat la selectivitat i per tant la producció d'hidrogen a 400 °C significativament, obtenint un valor de rendiment en la producció d'hidrogen del 97,1% en comparació a la mostra sense Fe on el valor màxim de rendiment mesurat ha estat de 94,3%.

Després de l'anàlisi de les selectivitats obtingudes, s'observa que s'ha produït desactivació del catalitzador, fenomen que no s'ha observat en les mostres sense Fe, AER-CoSi(L). Les dades obtingudes a 400 °C mostren un comportament estable, el catalitzador ha funcionat amb normalitat, no s'observa desactivació a aquesta temperatura. A 325 °C la generació d'hidrogen ha disminuït de 62% a un 55% després de 75 h d'ús, a causa principalment d'un augment en la selectivitat d'acetaldehid que també s'ha observat a 350 °C. Durant el període entre les 52 i 72 h, a 350 °C, s'ha observat la progressiva desactivació del catalitzador, en forma d'una progressiva reducció de la generació d'hidrogen, en consonància amb l'augment de l'acetaldehid. La davallada en la selectivitat que s'ha observat durant l'experiment ha estat causada per la deposició de carboni al catalitzador, fet que ha dificultat l'accés de reactius i productes a la superfície de la fase activa. Un cop finalitzat l'experiment el pes del monòlit ha augmentat en 0,328 g a causa de la formació de dipòsits carbonosos.

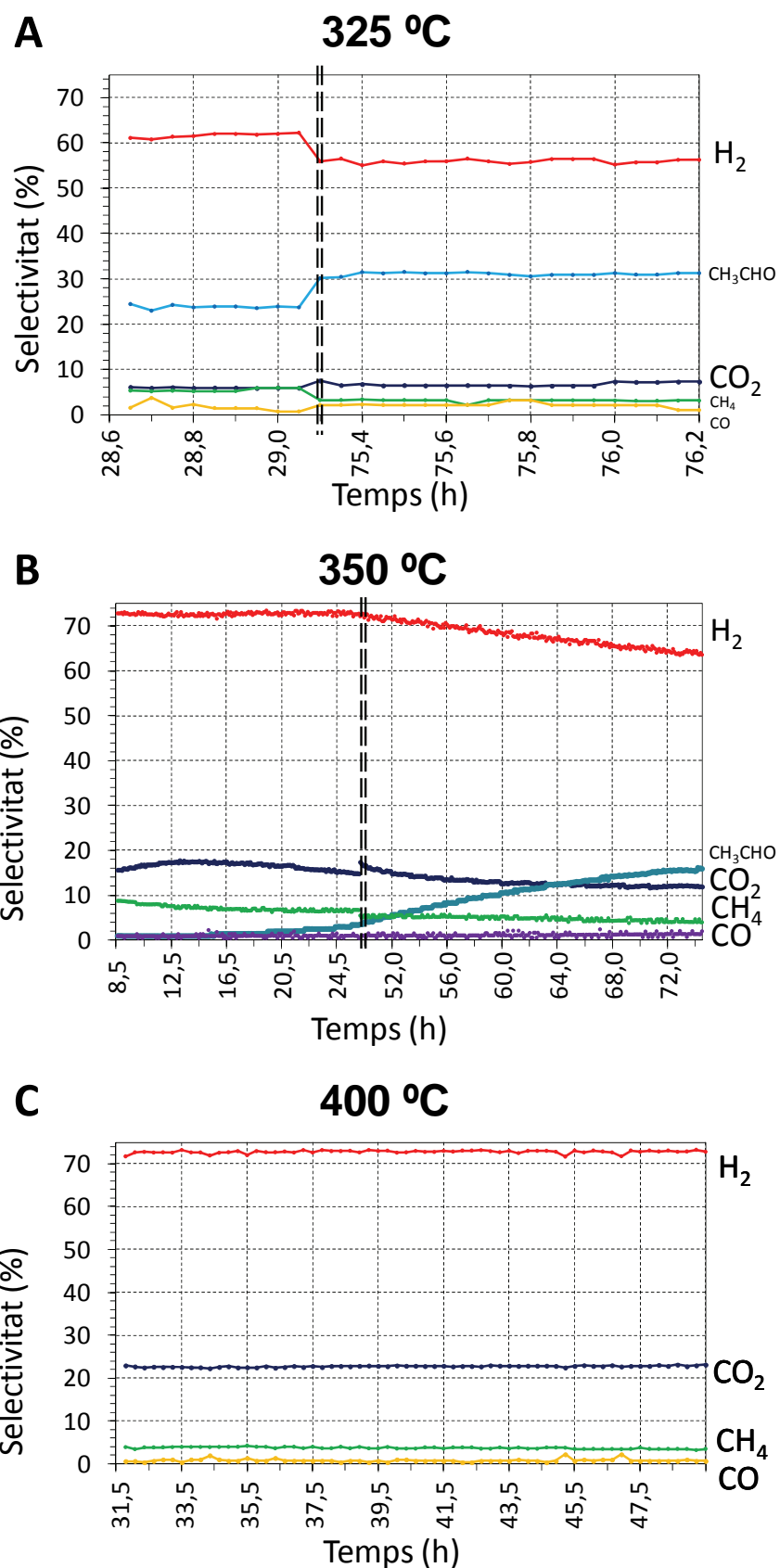


Figura 4.3.5. Selectivitat en funció del temps de tractament a 325 °C (A), 350 °C (B) i 400 °C (C) per a la mostra AER-CoFeSi.

4.4. Sèrie AER-CoKSi

La caracterització de les mostres AER-CoSi i AER-CoFeSi un cop finalitzats els tests de llarga duració ha revelat la presència de dipòsits carbonosos, tal i com es mostra en el capítol 5.

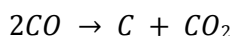
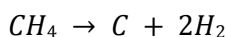
La formació d'aquests dipòsits carbonosos suposa un dels problemes principals de cara a l'aplicació i al disseny dels catalitzadors per a la reacció d'ESR, arribant a condicionar els paràmetres de funcionament per tal de minimitzar o eliminar la seva formació.

La generació de dipòsits de carboni es veu afavorida sota condicions de baixa relació de vapor d'aigua a carboni i per l'augment de la temperatura.

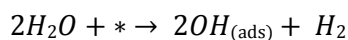
Existeixen diversos mecanismes per els quals es pot donar la formació dels esmentats dipòsits, principalment es poden dividir en tres [19]:

- Formació a partir de la descomposició d'hidrocarburs (metà, etilè, acetilè, etc) o de monòxid de carboni.
- Acumulació de fraccions d'hidrocarburs a la superfície del catalitzador, aquest procés es dona a temperatures moderades, en el cas dels catalitzadors comercials de Níquel per sota de 500 °C.
- Formació de carboni pirolític, formació de dipòsits d'estructura grafit a temperatures elevades, en el cas dels catalitzadors comercials de Níquel aquest procés té lloc a temperatures superiors a 600 °C.

En les condicions d'operació utilitzades prèviament el mecanisme de formació més probable correspon a la descomposició d'alguns intermedis de la reacció, principalment metà i monòxid de carboni però també a partir d'etilè.

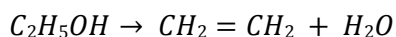


El dopatge amb metalls alcalins com el potassi és un dels mètodes coneguts i descrits àmpliament a la bibliografia per a bloquejar la formació de carboni a la superfície del catalitzador. La presència d'elements alcalins promou la gasificació dels precursors del carbó a l'hora que dificulta la reacció de descomposició del metà [20].



(* centre actiu del catalitzador)

A més, l'addició de K^+ neutralitza els centres àcids del catalitzador sobre els que té lloc la deshidratació de l'etanol a etilè, que és un conegut precursor de C:



Amb l'objectiu de minimitzar la presència de dipòsits carbonosos s'ha preparat una sèrie de catalitzadors amb aerogel dopat amb potassi, anomenada AER-CoKSi, tal i com s'ha detallat al capítol 2.

ESTUDI DE L'ACTIVITAT:

En primer lloc s'ha procedit estudiar l'efecte del dopatge de K^+ en l'activació del catalitzador. Per a realitzar aquest estudi s'han realitzat tres cicles tèrmics en les condicions dels cicles 2 i posteriors dels estudis prèviament realitzats, tal i com es descriu a continuació:

SECTOR	ml/min	T _i (°C)	T _f (°C)	°C/min	t (min)
0	0	25	200	-	-
1	0	200	200	0	10
2	25	200	500	2	150
3	25	500	500	0	10
4	25	500	200	-2	150
5	0	200	200	0	10
6	0	200	25	-	-

Taula 4.4.1 Relació de les condicions de temperatura i temps per als cicles tèrmics estudiats en la mostres AER-CoKSi

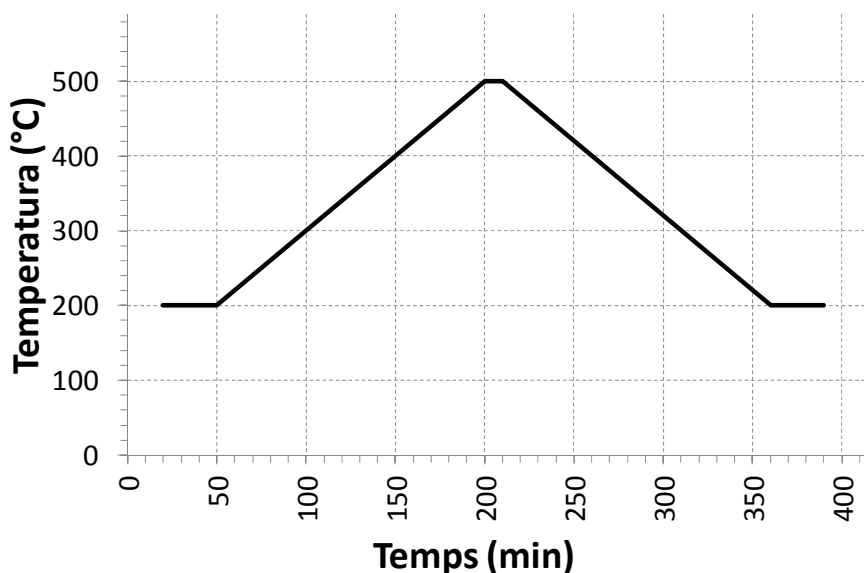


Figura 4.4.1 Variació de la temperatura amb el temps per als quatre primers tractaments tèrmics realitzats a les mostres AER-CoKSi.

En tots els cicles tèrmics s'han utilitzat les mateixes condicions d'alimentació utilitzades en les sèries que s'han estudiat prèviament, AER-CoSi i AER-CoFeSi.

L'evolució de la conversió d'etanol amb la temperatura durant l'escalfament és mostra a continuació:

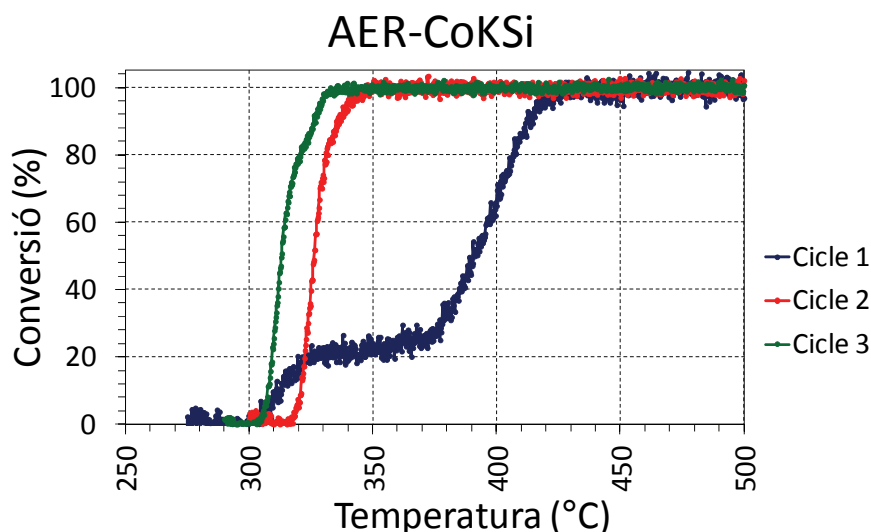


Figura 4.4.2 Variació de la conversió d'etanol per a la mostra AER-CoKSi en els tres primers cicles tèrmics durant fins a 500 °C.

S'observa un comportament catalític molt semblant a la sèrie AER-CoSi(L). El primer cicle catalític presenta una evolució de la conversió molt gradual amb la temperatura i el temps, mentre que d'altra banda en tots els cicles successius aquesta evolució esdevé molt abrupta, ràpidament s'assoleix la conversió total en un interval de temperatura i de temps molt curt. Novament a mesura que augmenta el número de cicles tèrmics als quals la mostra ha estat sotmesa la temperatura d'activació presenta una tendència a disminuir tal i com s'observa a la taula:

Cicle	T _{10%}	T _{25%}	T _{50%}	T _{75%}	T _{90%}	ΔT ₉₀₋₁₀	ΔT ₇₅₋₁₀
1	312	338	391	403	412	100	91
2	321	323	326	330	335	14	9
3	308	310	313	318	326	18	10

Taula 4.4.2 Temperatures (en °C) seleccionades per a diferents valors de conversió d'etanol per a la mostra AER-CoKSi per als tres primers cicles.

Tot i que el catalitzador amb K⁺ conserva el comportament típic del sistema sense additiu, existeixen algunes importants diferències:

- Les temperatures d'activació son majors i l'activació és lleugerament més lenta. Al cicle 3 s'assoleix el 90% de la conversió d'etanol 11 °C més tard, tot i que ambdues mostres van assolir el 10% de conversió d'etanol pràcticament a la mateixa temperatura, uns 308 °C. El

mateix fet també s'observa al cicle 2, una temperatura $T_{10\%}$ coincident, 321 °C, però una $T_{90\%}$ incrementada en 6°C després de l'addició de potassi, de 329 a 335 °C. Cal esmentar que l'alentiment en la pujada de la conversió d'etanol té lloc un cop es supera el 50%, en aquesta zona es manifesten els problemes associats amb la transferència de massa en les reaccions catalítiques. Això fa pensar que l'addició de K^+ modifica les característiques texturals de l'aerogel de SiO_2 .

- La diferència més gran s'observa durant el refredament del test tèrmic. Les mostres AER-CoSi(L) mostren un ampli cicle d'histeresi conserven el 50% de la conversió fins als 236°C (cicles 2 i 3), és a dir més de 75 °C de diferència respecte de la temperatura a la qual s'assolia el 50% de la conversió durant la fase d'escalfament. D'altra banda, el catalitzador amb K^+ presenta una disminució en la conversió d'etanol molt més ràpida, assolint el 50% de la conversió a 281 °C, aproximadament el doble de ràpid, 45 °C i 32 °C als cicles 2 i 3 respectivament tal i com s'observa a la taula 4.4.3 i a la figura 4.4.3.

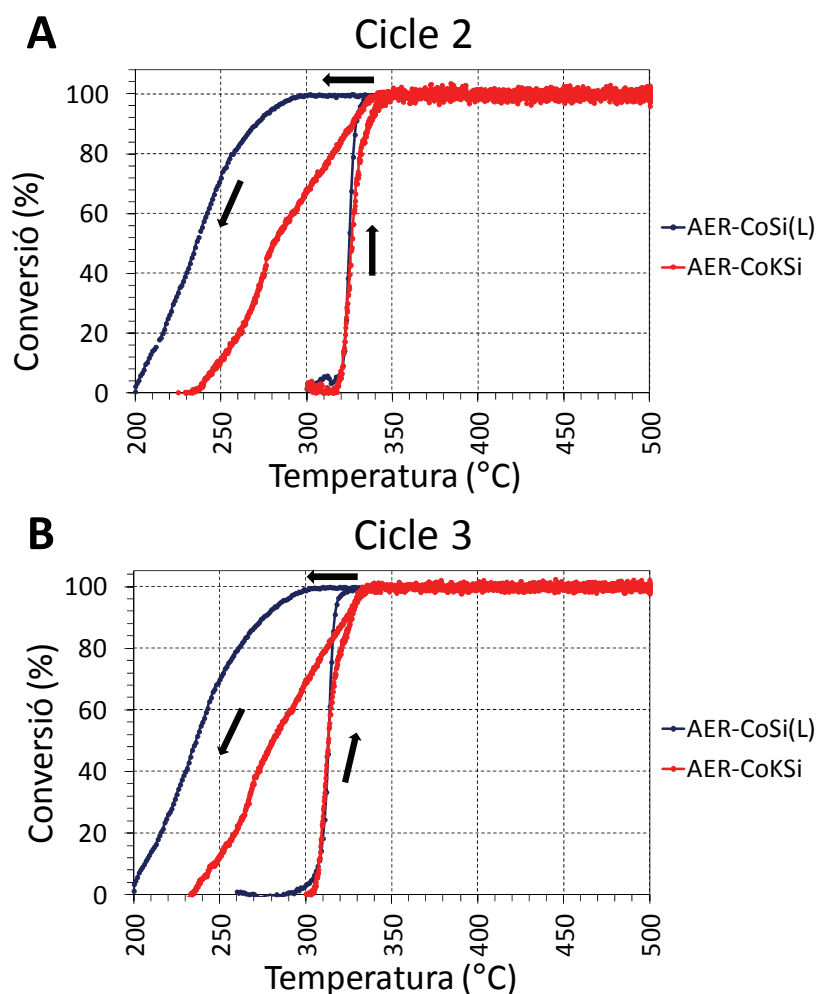


Figura 4.4.3 Evolució de la conversió d'etanol per a les mostres AER-CoSi(L) i AER-CoKSi en els cicles tèrmics 2 (A) i 3 (B).

Mostra	Cicle	T _{50%} (escalfament)	T _{50%} (refredament)	ΔT
AER-CoSi(L)	2	325	236	89
	3	313	236	77
AER-Co(K)Si	2	326	281	45
	3	313	281	32

Taula 4.4.3 Comparativa de les temperatures (en °C) per a conversió 50% per a les mostres AER-CoSi(L) i AER-CoKSi en els cicles tèrmics 2 i 3.

ESTUDI DE LA SELECTIVITAT I L'ESTABILITAT

Un cop s'ha estudiat l'activació del catalitzador, en segon lloc, s'ha analitzat el mateix catalitzador utilitzant el microcromatògraf de gasos per tal d'estudiar l'evolució de la selectivitat a diferents temperatures, seguint el tractament descrit a la taula 4.4.4 i de forma gràfica a la figura 4.4.4.

Les temperatures analitzades han estat seleccionades per tal de comparar els resultats amb les mostres d' AER-CoSi(L) prèviament estudiades.

SECTOR	ml/min	T _i (°C)	T _f (°C)	°C/min	t (min)
0	0	25	200	-	-
1	25	200	500	2	150
2	25	500	500	0	10
3	25	500	350	-2	75
4	25	350	350	0	30
5	25	350	325	-2	12,5
6	25	325	325	0	30
7	25	325	300	-2	12,5
8	25	300	300	0	30
9	25	300	400	2	50
10	25	400	400	0	30
11	25	400	350	-2	25
12	25	350	350	0	30
13	0	350	25	-	-

Taula 4.4.4 Evolució de la temperatura durant el cicle 5 per a la mostra AER-CoKSi.

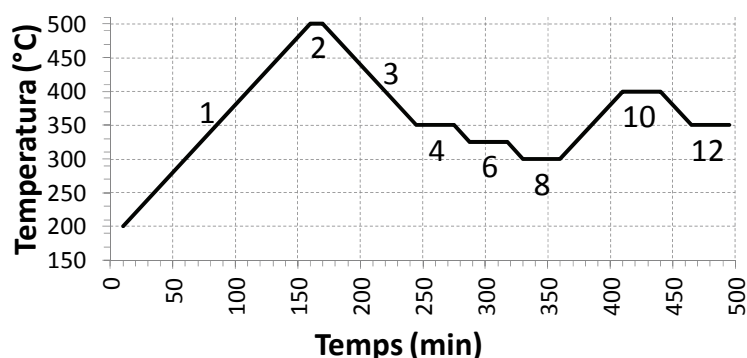


Figura 4.4.4. Evolució de la temperatura durant el cicle 5 per a la mostra AER-CoKSi.

A la taula 4.4.5 es mostra la selectivitat obtinguda a cadascuna de les temperatures seleccionades:

T (°C)	S(H ₂)	S(CO ₂)	S(CH ₄)	S(CO)	S(CH ₃ CHO)	S(CH ₃ COCH ₃)
300	23,8%	3,0%	0,0%	0,0%	73,2%	0,0%
325	38,8%	1,5%	1,7%	1,8%	56,2%	0,0%
350 (S4)	48,6%	2,4%	4,0%	8,7%	36,1%	0,2%
350 (S11)	51,9%	3,3%	5,0%	10,7%	28,9%	0,2%
400	70,1%	22,3%	5,4%	2,1%	0,0%	0,0%

Taula 4.4.5. Selectivitat mesurada a diferents temperatures durant el cicle 5 de la mostra AER-CoKSi, a conversió total d'etanol.

Els productes obtinguts per sota de 400 °C son aquells a esperar quan la reacció predominant és la deshidrogenació de l'etanol, que disminueix progressivament a mesura que augmenta la temperatura i la conversió. Inicialment el catalitzador consumeix hidrogen, fet que fa pensar que, es redueix, ja que la selectivitat d'hidrogen obtinguda és menor que la de l'acetaldehid. Un cop assolida la conversió total, a 350 °C, encara s'observen valors elevats d'acetaldehid. A 400 °C, aproximadament el 92,5% dels productes generats son els desitjats, H₂ i CO₂, i com a únics subproductes es troben CH₄ i CO.

Si comparem les selectivitats obtingudes a conversió total amb els resultats que s'han obtingut prèviament en els tests de llarga duració de les mostres AER-CoSi(L) podem observar els següents fets:

- A temperatura elevada, 400 °C, la selectivitat dels productes de la ESR disminueix un 0,9% a causa fonamentalment de l'augment de la generació de metà (0,6%).
- A 350 °C, mentre que la mostra sense K⁺ mostra un 92% de selectivitat vers la ESR sense generació d'acetaldehid, s'observa que la mostra dopada amb K⁺ presenta una elevada producció d'acetaldehid i monòxid de carboni.

Podem concloure que l'addició de K⁺ genera una disminució de la selectivitat cap al procés d'ESR, especialment a temperatures inferiors a 400 °C i, addicionalment, també disminueix el rang de temperatures on el catalitzador mostra conversió total. La pèrdua de selectivitat cap a la reacció de reformació indica que l'addició de K⁺ provoca una disminució en l'activitat del catalitzador pel que fa a la transformació d'acetaldehid o, el que és el mateix, cap al trencament d'enllaços C-C. Probablement l'addició del K té lloc a l'aerogel i no al talc, on té lloc la reacció, tal i com es discuteix al capítol de caracterització (capítol 5). Això explica que la quantitat de carboni dipositat sobre el catalitzador dopat amb K ha estat semblant a la de les altres mostres.

4.5. Sèrie XER-CoSi

Les diferents sèries de catalitzadors amb aerogel han mostrat un comportament catalític on la conversió esdevé total molt ràpidament si s'ha arribat a la temperatura d'activació i la selectivitat a temperatures superiors a 325 °C ha estat de més del 90% envers la ESR.

Amb l'objectiu de valorar el paper de l'aerogel en el comportament catalític de les sèries de catalitzadors anteriorment estudiades, s'ha preparat una sèrie de catalitzadors de composició semblant però amb propietats texturals diferents. En aquesta nova sèrie de catalitzadors, anomenada XER-CoSi, el gel precursor del suport de SiO₂ no s'ha assecat en condicions supercrítiques, i s'ha agregat a la cordierita mitjançant un procés de washcoating, tal i com s'explica al capítol 2.

Cal esmentar que, tal i com s'estudia al capítol 3, la fase activa d'aquesta sèrie de catalitzadors no ha estat la mateixa que en els aerogels, tot i així, s'ha estudiat el seu comportament catalític amb finalitat comparativa.

ESTUDI DE LA CONVERSIÓ:

S'ha realitzat una sèrie de 3 cicles tèrmics en condicions iguals a les realitzades en les sèries d'AER-CoSi(L). Les condicions de l'experiment es mostren a continuació:

CICLE	SECTOR	ml/min	T _i (°C)	T _f (°C)	°C/min	t (min)
1	0	0	25	200	-	-
	1	0	200	200	0	10
	2	25	200	500	2	150
	3	25	500	500	0	10
	4	25	500	350	-2	75
	5	25	350	350	0	10
	6	0	350	25	-	-
2 i següents	0	0	25	200	0	-
	1	0	200	200	2	10
	2	25	200	500	2	150
	3	25	500	500	0	10
	4	25	500	200	-2	150
	5	25	200	200	0	10
	6	0	200	25	-	-

Taula 4.5.1. Relació de les condicions de temperatura i temps per als cicles tèrmics estudiats en la mostra XER-CoSi.

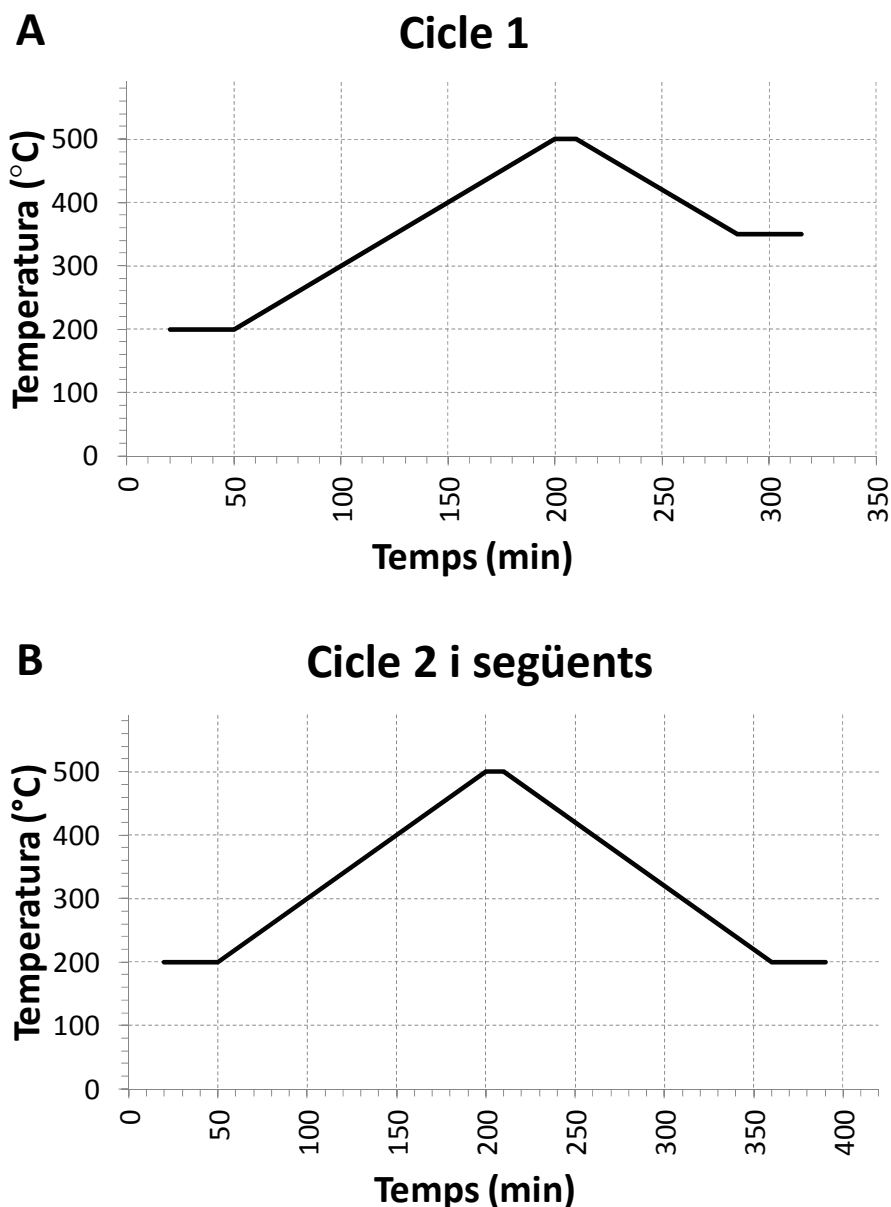


Figura 4.5.1. Esquema dels tractaments tèrmics realitzats per a la mostra XER-CoSi.

El comportament del catalitzador a nivell de conversió d'etanol durant el tres primers cicles tèrmics es mostra a la figura 4.5.2.

Durant el primer cicle s'observa un augment de la conversió amb la temperatura molt gradual, semblant al que s'ha mesurat prèviament en la mostra AER-CoSi(V) (una mescla d'aerogel i xerogel al suport) en ambdues mostres no s'ha assolit conversió total fins a superar els 500 °C. La diferència més important, s'observa en el cicle 2 i 3, on el comportament catalític en termes de conversió d'etanol ha mostrat una activació lenta i que gairebé no millora entre cicles.

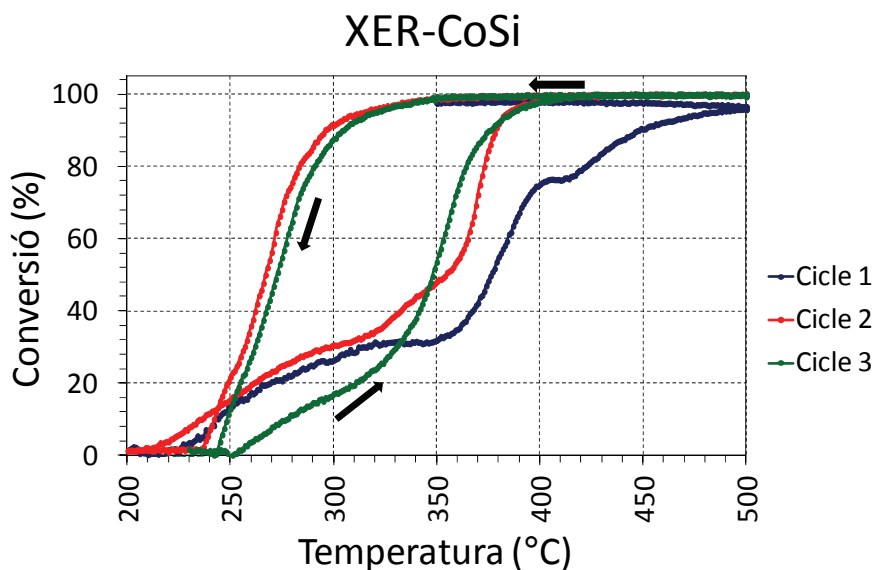


Figura 4.5.2. Conversió d'etanol respecte de la temperatura per a la mostra XER-CoSi durant els tres primers cicles tèrmics.

El rendiment calculat a partir de les mesures realitzades amb espectrometria de masses es mostra a la figura 4.5.3.

S'observa que durant el primer cicle el catalitzador mostra molt baixa activitat fins a 350 °C, únicament s'observa desorció d'acetaldehid probablement adsorbit inicialment a la superfície de la mostra. A partir de 350 °C i fins uns 475 °C augmenta la producció d'acetaldehid però no s'observa producció en la mateixa proporció d'hidrogen, fet que indica el probable consum d'aquest per a reduir el cobalt present a la superfície.

A partir de 475 °C el catalitzador mostra un canvi fort, esdevenint capaç de reformar l'acetaldehid i l'acetona, intermedis de la ESR, augmentant per tant la producció d'hidrogen i diòxid de carboni. Durant els següents cicles s'observa un comportament diferent, l'augment d'acetaldehid es produeix fins a uns 365 °C (cicle 2) o 337°C (cicle 3) i a partir d'aquesta temperatura es produeix un augment molt ràpid en la generació d'hidrogen a l'hora que desapareix l'acetaldehid lentament, a diferència de les mostres AER-CoSi, on la disminució dels intermedis de la ESR s'ha observat molt abrupta. Després del primer cicle no s'ha observat producció d'acetona.

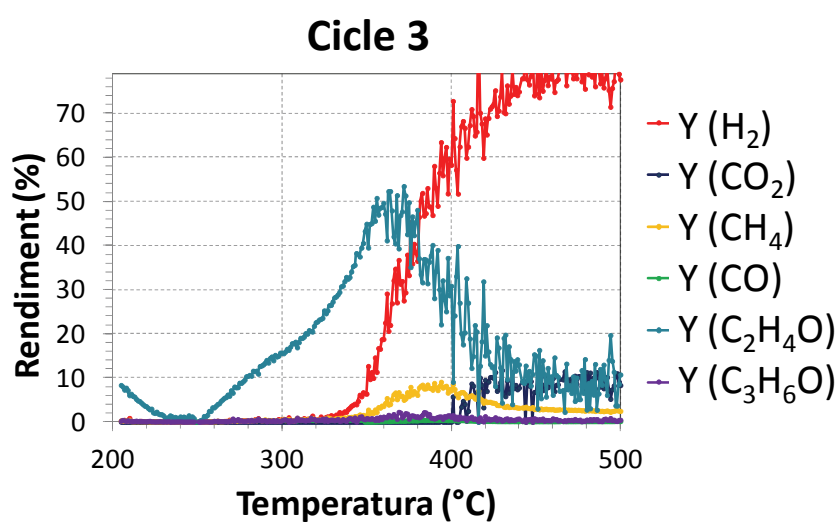
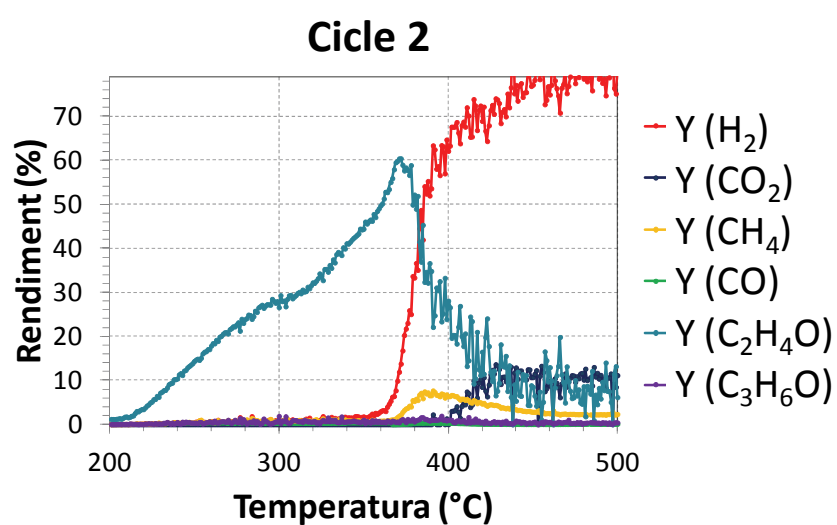
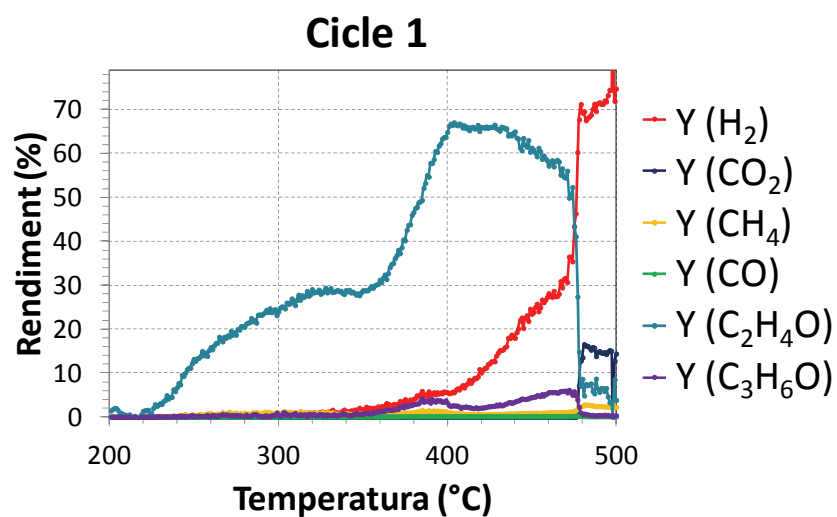


Figura 4.5.3. Rendiment dels productes de la reformació catalítica i dels principals subproductes en funció de la temperatura per als tres primers cicles estudiats en les mostres XER-CoSi durant la fase d'escalfament (resultats obtinguts amb espectrometria de masses).

La següent taula mostra la temperatura (en °C) per a determinades conversions d'etanol:

Cicle	T _{10%}	T _{25%}	T _{50%}	T _{75%}	T _{90%}	ΔT ₁₀₋₉₀	ΔT ₁₀₋₇₅
1	242	290	376	400	448	206	158
2	236	276	354	371	384	148	135
3	278	324	348	361	377	99	83

Taula 4.5.2. Temperatures mesurades a diferents valors de conversió d'etanol per a la mostra XER-CoSi durant els tres primers cicles tèrmics.

L'activació de la mostra amb xerogel ha necessitat 10 vegades més temps que la mostra d'aerogel, AER-CoSi(L), durant el cicle 3. Addicionalment la mostra de xerogel, no només s'ha activat més lentament sinó que la temperatura en la qual ha mantingut la conversió total durant el refredament també ha estat substancialment major que la mostra d'aerogel. Per exemple, a conversió d'etanol del 90%, la diferència entre ambdues mostres s'observa en uns 50°C durant el refredament.

4.6. Sèrie HT-CoSi

Després d'estudiar el comportament catalític de les mostres XER-CoSi envers les mostres AER-CoSi(L), que un cop caracteritzades s'ha observat que es diferencien no només en el tipus de suport sinó també en l'espècie química que conté la fase activa, s'ha preparat noves sèries de catalitzadors per avaluar l'efecte únicament del suport, on s'ha tractat de mantenir la mateixa fase activa present en la sèrie AER-CoSi(L).

S'han preparat diverses sèries de catalitzadors amb diferents mètodes de síntesi: sèrie HT-CoSi (síntesi hidrotermal convencional) i sèrie HT-CoSi(mic) (síntesi hidrotermal assistida amb microones). La diferència entre els dos mètodes ha estat no només en termes de duració del procés de síntesi, sinó que també ha afectat a altres propietats (grandària de partícula) de la fase activa.

Dins de la sèrie HT-CoSi(mic) s'han preparat diferents catalitzadors, utilitzant diferents precursors però sota les mateixes condicions de síntesi, en termes de temperatura i temps de síntesi. Concretament s'han estudiat tres catalitzadors:

- HT-CoSi(mic)#3: síntesi in situ, precursor silicat de sodi.
- HT-CoSi(mic)#7: síntesi sobre un monòlit prèviament recobert amb silicat de sodi.
- HT-CoSi(mic)#9: síntesi sobre un monòlit prèviament recobert amb nanosílce.

S'ha recobert prèviament el monòlit amb un precursor de sílice, per a intentar imitar al màxim el que s'obté en la síntesi amb aerogels, una capa de sílice que conté (i dispersa) talc de cobalt a la seva superfície.

SÈRIE HT-CoSi: SÍNTESI HIDROTERMAL

S'han realitzat quatre cicles tèrmics, en les condicions descrites a la taula 4.6.1.

CICLE	SECTOR	ml/min	T _i (°C)	T _f (°C)	°C/min	t (min)
1 i 3	0	0	25	200	-	-
	1	0	200	200	0	10
	2	25	200	500	2	150
	3	25	500	500	0	10
	4	25	500	250	-2	125
	5	25	250	250	0	-
2 i 4	0	25	250	250	0	-
	1	25	250	500	2	125
	2	25	500	500	0	10
	3	25	500	250	-2	125
	4	25	250	250	0	10
	5	0	250	25	-	-

Taula 4.6.1. Tractament tèrmic realitzat a la mostra HT-CoSi

Els resultats de l'estudi de la conversió d'etanol i del temps de resposta es mostren a la figura 4.6.1.:

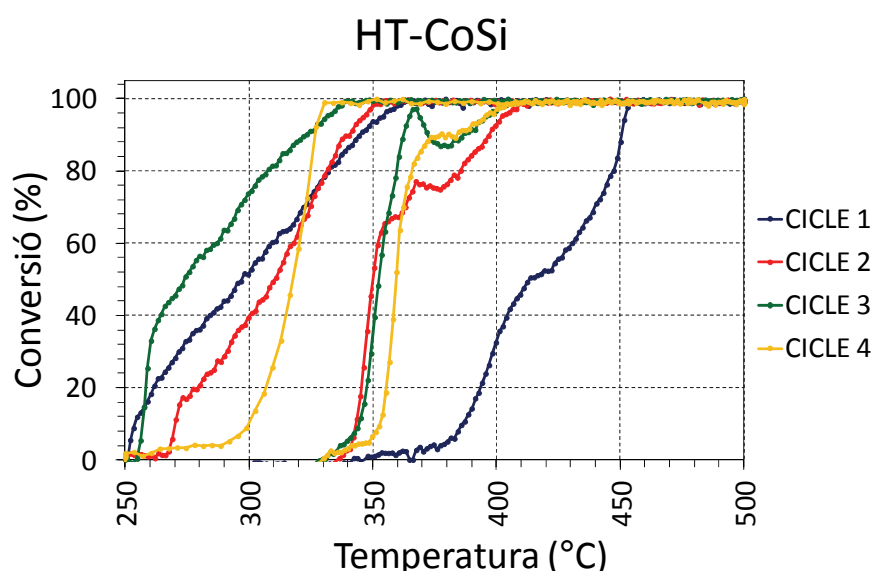


Figura 4.6.1. Conversió d'etanol en funció de la temperatura durant l'escalfament per a la mostra HT-CoSi durant els quatre cicles tèrmics.

Durant el primer cicle el comportament catalític es mostra clarament diferent al que s'ha observat prèviament en les mostres AER-CoSi(L). L'activació té lloc en un interval menor de temperatura, però d'altra banda aquesta s'ha iniciat a temperatures més elevades, assolint el 100% de conversió d'etanol uns 50 °C més tard.

A la figura 4.6.2 s'observa l'evolució del rendiment dels productes i principals subproductes de la ESR. En comparació amb les mostres AER-CoSi, s'observa que addicionalment a la generació d'acetaldehid i acetona també es generen grans quantitats de monòxid de carboni, en el rang de temperatura de 370 a 445 °C. A partir de 445 °C el catalitzador mostra un canvi en el seu comportament, ja que, desapareix l'acetona i el monòxid de

carboni, però la presència d'acetaldehid es manté, a diferència dels catalitzadors d'aerogel de Co.

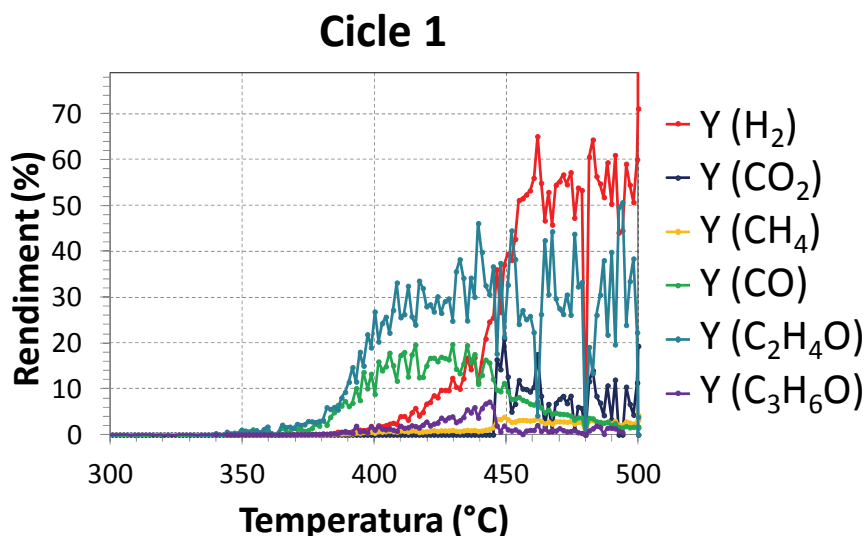


Figura 4.6.2. Rendiment dels productes de la reformació catalítica i dels principals subproductes en funció de la temperatura per al primer cicle estudiat en la mostra HT-CoSi durant la fase d'escalfament (resultats obtinguts amb espectrometria de masses).

En els cicles posteriors, l'activació ha tingut lloc de forma més sobtada. Inicialment, fins a conversions d'etanol del 60-80% de manera semblant a la que s'ha observat en les mostres amb aerogel. S'observa una davallada molt abrupta en l'augment de la conversió d'etanol al final de l'activació a partir del cicle 2, a més en tots els casos s'ha assolit el 100% de conversió a una temperatura molt semblant, uns 410 °C. En l'etapa final d'assoliment de conversió total, on el control de la reacció és per difusió, el comportament del catalitzador a partir del cicle 2 ha estat gairebé idèntic, molt diferent al comportament que s'ha observat en el cas de les mostres d'aerogel.

Un tret característic de les mostres AER-CoSi(L) és la disminució de la temperatura en la qual ha tingut lloc la pujada abrupta en el valor de conversió d'etanol a mesura que el temps d'ús dels catalitzador augmenta. En el cas de les mostres HT-CoSi, aquest fet no s'ha donat, el cicle 4 presenta una temperatura d'activació clarament superior als cicles 2 i 3; la taula 4.6.2. mostra un resum de les temperatures d'activació per aquesta mostra:

Cicle	T _{10%}	T _{25%}	T _{50%}	T _{75%}	T _{90%}	ΔT ₁₀₋₉₀	ΔT ₁₀₋₇₅
1	386	397	414	444	451	65	58
2	344	346	351	367	397	53	23
3	344	349	353	358	384	40	14
4	354	357	359	363	384	30	9

Taula 4.6.2. Temperatura (en °C) per a diferents valors de conversió d'etanol seleccionats per al a mostra HT-CoSi.

El comportament del catalitzador preparat sense aerogel ha estat molt diferent també pel que fa a l' histèresi tèrmica de la conversió d'etanol. La desactivació en les mostres sense aerogel ha estat clarament més ràpida i s'ha iniciat molt abans, uns 70 °C al cicle 2 i 35 °C al cicle 3 (figura 4.6.3).

La comparació de les mostres de talc amb i sense aerogel, és a dir, la síntesi hidrotermal envers la sèrie AER-CoSi(L) ha mostrat les següents diferències :

- L'activació ha estat clarament més lenta en absència d'aerogel, unes 7 vegades més lenta en temps al cicle 2 i 4 vegades més lenta al cicle 3.
- Tot i que l'activació ha estat cada vegada més ràpida a mesura que augmenta el número de cicles tèrmics, no ha tingut lloc a temperatures cada vegada més baixes a diferència de les mostres amb aerogel.
- El 90% de la conversió d'etanol s'ha assolit a temperatures molt superiors en les mostres sense aerogel, al cicle 3 la diferència ha estat de 67 °C.
- La desactivació durant el refredament s'ha produït a temperatures considerablement més elevades.

Durant els dos primers cicles s'ha analitzat simultàniament la conversió i la selectivitat. La selectivitat que s'ha mesurat durant el refredament del cicle 2, és a dir, un cop el catalitzador ha estat activat, es mostra a continuació:

T (°C)	Conv.	S(H ₂)	S(CO ₂)	S(CH ₄)	S(CO)	S(CH ₃ CHO)	S(CH ₃ COCH ₃)
300	39%	37,4%	1,2%	3,3%	3,8%	54,4%	0,0%
325	70%	44,8%	2,2%	7,3%	13,8%	31,6%	0,3%
350	100%	61,4%	8,4%	9,2%	18,9%	2,1%	0,0%
400	100%	73,3%	23,1%	2,7%	1,0%	0,0%	0,0%
450	100%	71,4%	21,6%	2,0%	5,0%	0,0%	0,0%
500	100%	70,6%	21,4%	1,9%	6,0%	0,0%	0,0%

Taula 4.6.3. Selectivitats i conversió d'etanol per a diferents temperatures seleccionades durant l'etapa de refredament del cicle 2.

La selectivitat de HT-CoSi ha mostrat valors semblants als obtinguts en els tests de llarga durada per a la mostra AER-CoSi(L). A 400 °C, s'ha mantingut la conversió total, la diferència s'ha observat fonamentalment en la baixa concentració en CO, 3,3 vegades inferior, l'absència d'acetaldehid i la major selectivitat cap al CH₄ que augmenta del 0,9% present a la mostra AER-CoSi(L) fins al 2,7%.

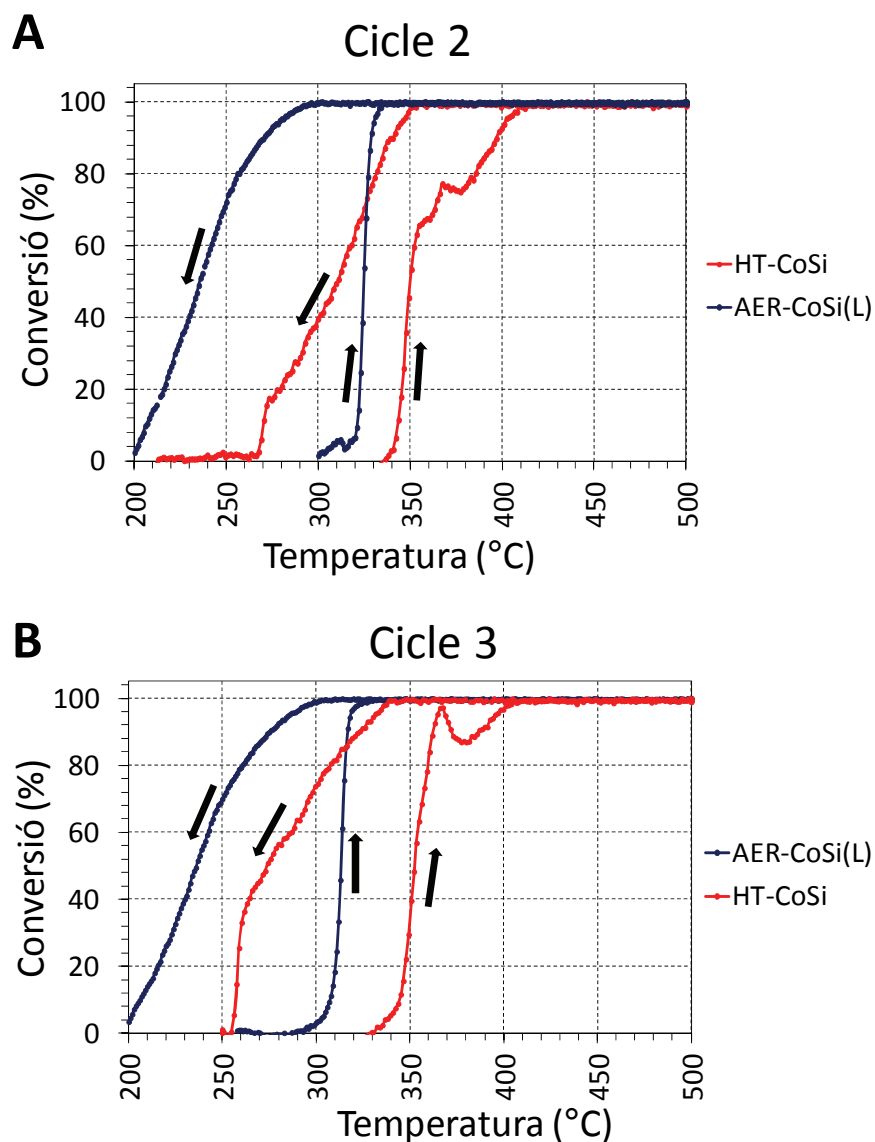


Figura 4.6.3. Evolució de la conversió d'etanol per a les mostres AER-CoSi(L) i HT-CoSi durant el cicle 2 (A) i el cicle 3 (B).

S'ha observat que aquesta mostra ha reduït el seu pes en finalitzar els experiments, en un 18% en pes del recobriment, aquest fet explica la baixada en termes d'activitat del catalitzador, ja que ha perdut part de la fase activa al llarg dels experiments realitzats, per delaminació del talc de Co que en aquest cas no es troba encapsulat dins de l'estructura d'una estructura porosa com l'aerogel, tal i com es mostrarà al capítol 5.

HT-CoSi(mic)#3: SÍNTESI HIDROTHERMAL ASSISTIDA AMB MICROONES

La sèrie HT-CoSi(mic)#3 on el silicat de sodi ha estat introduït a la dissolució, s'ha estudiat durant quatre cicles catalítics en termes de temps de resposta i conversió d'etanol i per últim s'ha avaluat la seva selectivitat en un cinquè cicle de 8 hores de durada.

Els tractaments tèrmics realitzats durant l'estudi de l'activitat del catalitzador s'ha resumit en les següents taula i figura:

CICLE	SECTOR	ml/min	T _i (°C)	T _f (°C)	°C/min	t (min)
1-4	0	0	25	200	-	-
	1	0	200	200	0	10
	1	25	200	500	2	150
	2	25	500	500	0	10
	3	25	500	200	-2	150
	4	25	200	200	0	10
	5	0	200	25	-	-

Taula 4.6.4. Relació de les condicions de temperatura i velocitat d'escalfament/refredament realitzats durant els quatre primers cicles tèrmics per a la mostra HT-CoSi(mic)#3.

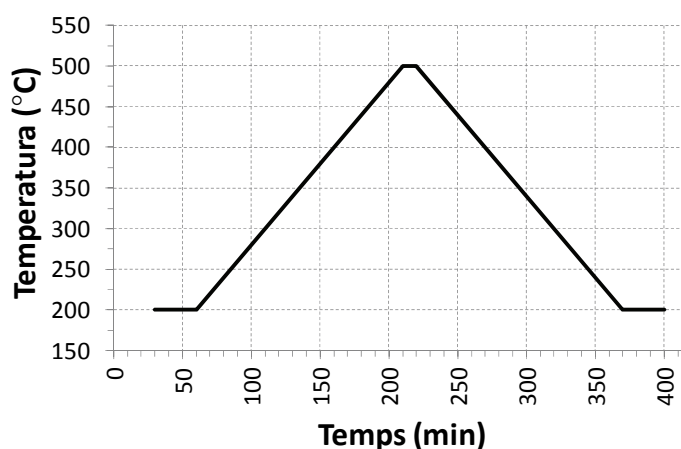


Figura 4.6.4. Tractament tèrmic realitzat durant els quatre primers cicles estudiats per a la mostra HT-CoSi(mic)#3.

Els resultats obtinguts a nivell de conversió d'etanol durant l'etapa d'escalfament (activació) es mostren a continuació:

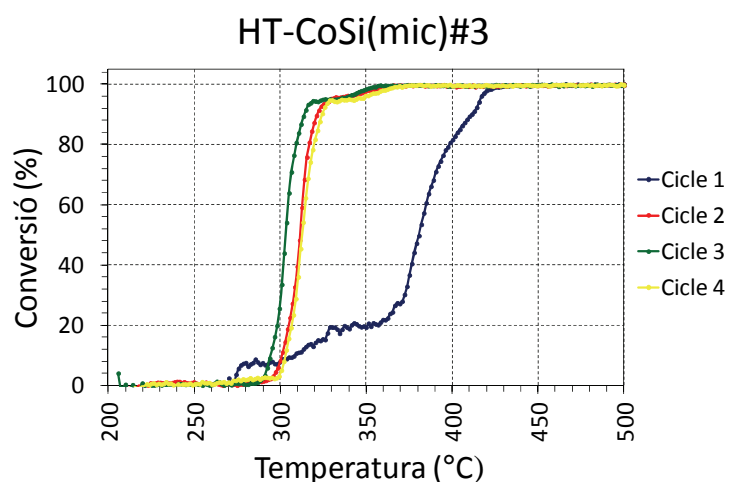


Figura 4.6.5. Conversió d'etanol en funció de la temperatura per a la mostra HT-CoSi(mic)#3 durant 4 cicles tèrmics consecutius.

El catalitzador ha mostrat un comportament ben diferenciat entre el primer cicle i els següents, de la mateixa manera s'ha observat prèviament en les mostres amb aerogels, que també tenen el talc de cobalt com a fase activa. A partir del cicle 2, l'activació de la mostra ha esdevingut molt més ràpida i a temperatura considerablement més baixa, fins al 90% de conversió d'etanol, on l'augment de la conversió es torna molt més gradual, fet probablement degut a la baixa porositat del talc de cobalt sintetitzat en microones en comparació amb el talc dispersat en aerogel. D'altra banda s'observa un cert retrocés en el comportament catalític en termes de conversió al cicle 4 ja que no s'ha produït una millora de la temperatura d'activació tal com si ha succeït entre els cicles 2 i 3, probablement degut a la pèrdua de massa de fase activa, en aquest cas d'un 18,7% del recobriment, com ja s'ha observat prèviament en la mostra HT-CoSi.

Els valors de les temperatures mesurades per a diferents valors de conversió d'etanol es mostra a la següent taula:

Cicle	T _{10%}	T _{25%}	T _{50%}	T _{75%}	T _{90%}	ΔT_{10-90}	ΔT_{10-75}
1	308	366	381	394	412	104	86
2	301	308	313	318	322	21	17
3	295	300	303	308	314	19	13
4	304	308	313	318	324	20	14

Taula 4.6.5. Temperatura en °C per a valors seleccionats de conversió d'etanol per a la mostra HT-CoSi(mic)#3 per als quatre primers cicles tèrmics.

En comparació amb la sèrie que s'ha estudiat anteriorment, HT-CoSi, la sèrie HT-CoSi(mic)#3 ha mostrat una activació més lenta fins al 75% de conversió, al cicle 4 de 14 °C enlloc dels 9° C de la mostra anàloga preparada al forn (HT-CoSi). D'altra banda, en el tram final de l'activació, fins al 90%, la mostra sintetitzada amb microones ha mostrat un millor comportament que la seva anàloga sense microones.

La figura 4.6.6 mostra la comparativa de l'activació als cicles 2 i 3 de les mostres amb talc dispersat en aerogel, AER-CoSi(L) i amb la mostra amb talc pur preparada en una síntesi clàssica de llarga duració o amb microones:

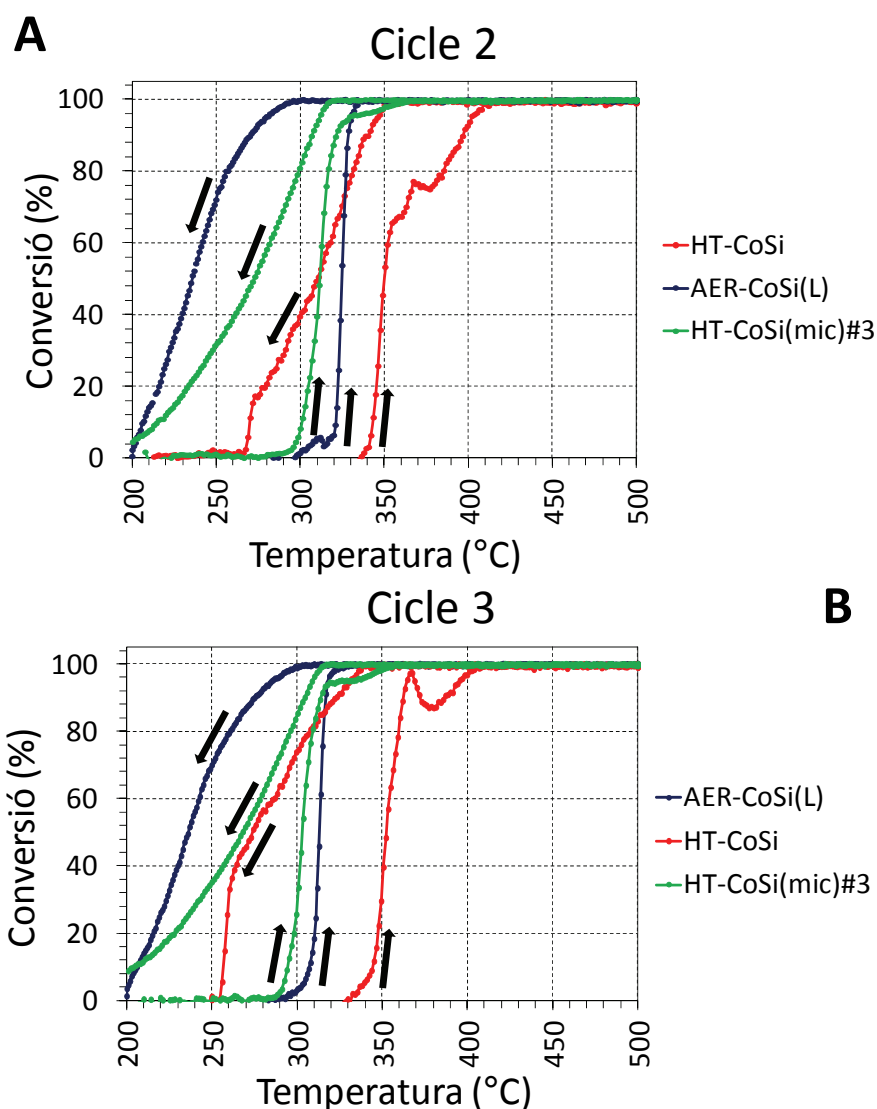


Figura 4.6.6. Conversió d'etanol en funció de la temperatura per a les mostres AER-CoSi(L), HT-CoSi i HT-CoSi(mic)#3 durant els cicles 2 (figura A) i 3 (figura B).

El paper de l'aerogel ha estat important al final de la corba d'activació, a conversions d'etanol properes al 90%, on la difusió és l'etapa determinant. La temperatura d'activació del catalitzador al cicle 3 preparat amb microones ha estat la més baixa de totes les mostres fins al 85% de conversió d'etanol, tot i que no s'ha mantingut ja que en el cicle posterior la mostra va empitjorar el seu comportament catalític. El comportament dels catalitzadors sense aerogel ha estat notablement pitjor en termes de conversió d'etanol durant l'etapa de refredament, tot i que la mostra preparada en microones ha presentat un millor comportament que la seva homòloga preparada en un forn HT-CoSi.

Finalment s'ha estudiat la mostra durant un cinquè cicle catalític de 8 hores per estudiar la seva selectivitat. Les condicions del tractament tèrmic realitzat es mostren a la figura 4.6.6.:

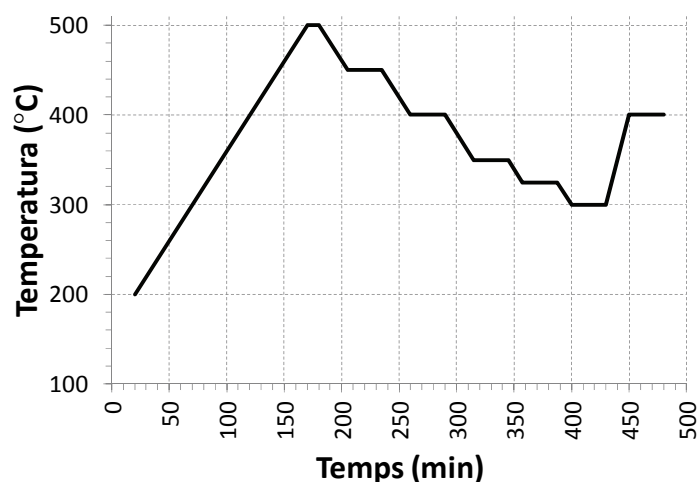


Figura 4.6.7. Variació de la temperatura en funció del temps durant el 5è cicle tèrmic realitzat a la mostra HT-CoSi(mic)#3.

Els valors promig de selectivitat obtinguts es mostren a continuació, també s'ha realitzat una estimació del valor de conversió d'etanol:

T (°C)	C(%)	S(H ₂)	S(CO ₂)	S(CH ₄)	S(CO)	S(CH ₃ CHO)	S(CH ₃ COCH ₃)
500	100%	68,9%	18,0%	1,4%	11,7%	0,0%	0,0%
450	100%	70,9%	20,4%	2,0%	6,7%	0,0%	0,0%
400	100%	70,2%	22,2%	4,4%	3,2%	0,0%	0,0%
350	100%	66,4%	23,0%	8,1%	2,4%	0,0%	0,0%
325	96%	59,7%	13,6%	8,3%	10,5%	7,7%	0,2%
300	72%	7,7%	17,5%	10,2%	14,3%	50,1%	0,3%
400	100%	70,2%	22,2%	4,6%	3,0%	0,0%	0,0%

Taula 4.6.6. Selectivitats i conversió d'etanol de la mostra HT-CoSi(mic)#3 durant el 5è cicle tèrmic.

En primer lloc, la selectivitat obtinguda a 400°C al principi i al final del test gairebé ha coincidit. En comparació amb la mostra referència d'aerogel, AER-CoSi(L) la mostra de talc pur ha presentat una major producció de metà a 400 °C, del 4,6% respecte l'aerogel genera un 1,9%, per contra la producció de CO ha estat menor d'un 3,0% en el talc a un 4,7% en el talc dispersat en aerogel. La producció d'hidrogen del talc ha estat lleugerament inferior a la mostra amb aerogel, una diferència d'un 0,5% a 400 °C en termes de selectivitat.

S'han realitzat 4 cicles tèrmics (idèntics als descrits a la figura 4.6.3.) a la mostra HT-CoSi(mic)#7, on el recobriment de silicat de sodi s'ha realitzat en una primera etapa i posteriorment s'ha sintetitzat el talc de Co assistit amb microones. A la taula 4.6.7. es mostra la selectivitat obtinguda durant els 4 cicles tèrmics a temperatures seleccionades per a conversió total:

T (°C)	Cicle	S(H ₂)	S(CO ₂)	S(CH ₄)	S(CO)	S(CH ₃ CHO)	S(CH ₃ COCH ₃)
350	1	20,8%	72,5%	0,7%	0,7%	1,3%	3,4%
	2	78,4%	10,3%	6,9%	0,9%	23,3%	2,6%
	3	66,5%	27,6%	5,0%	0,2%	0,4%	0,4%
	4	32,1%	31,1%	7,9%	21,6%	6,3%	1,1%
400	1	20,0%	68,7%	3,0%	0,4%	0,8%	5,7%
	2	29,9%	66,4%	2,6%	0,7%	0,4%	0,4%
	3	54,6%	41,3%	3,8%	0,3%	0,0%	0,0%
	4	65,5%	23,2%	4,3%	6,9%	0,0%	0,0%
500	1	5,6%	80,4%	5,6%	0,7%	0,7%	4,9%
	2	19,0%	73,9%	3,3%	1,1%	0,0%	0,0%
	3	58,6%	37,6%	2,8%	0,3%	0,0%	0,0%
	4	66,3%	25,7%	2,2%	5,9%	0,0%	0,0%
400	1	11,3%	67,7%	7,5%	0,8%	0,8%	6,0%
	2	33,8%	61,7%	3,6%	0,9%	0,0%	0,0%
	3	71,0%	23,3%	5,4%	0,2%	0,0%	0,0%
	4	69,3%	21,2%	3,9%	5,5%	0,0%	0,0%
350	1	35,8%	50,3%	6,0%	0,7%	0,7%	5,3%
	2	67,2%	21,9%	7,0%	4,0%	0,0%	0,0%
	3	67,7%	23,5%	8,5%	0,3%	0,0%	0,0%
	4	67,2%	21,9%	7,0%	4,0%	0,0%	0,0%

Taula 4.6.7. Selectivitats dels productes majoritaris obtinguts a conversió total a diferents temperatures en °C durant els quatre cicles tèrmics estudiats per la mostra AER-CoSi(mic)#7.

Tal i com s'ha observat en les altres mostres amb talc però sense aerogel, després dels experiments realitzats ha disminuït el pes del recobriment en un 34%, per tant afegir el silicat prèviament a la formació del talc no ha millorat l'estabilitat d'aquest que s'ha després del recobriment. El despreniment de la fase activa durant els cicles catalítics també s'ha observat en la selectivitat, especialment d'hidrogen, ja que aquest ha estat utilitzat per a reduir el talc de Co que inicialment ha estat exposat a la reacció i que ha emergit a la superfície a causa de la pèrdua de les capes superiors. Per tant, els valors de selectivitat obtinguts no poden ser comparats amb les mostres que no presenten aquest fenomen, com els aerogels.

HT-CoSi(mic)#9: SÍNTESI HIDROTERMAL ASSISTIDA AMB MICROONES UTILITZANT UN MONÒLIT PRÈVIAMENT RECOBERT AMB NANOSÍLICA

S'ha estudiat la mostra HT-CoSi(mic)#9 al llarg de quatre cicles tèrmics que es descriuen a la següent taula:

CICLE	SECTOR	ml/min	T _i (°C)	T _f (°C)	°C/min	t (min)
1	0	0	25	200	-	-
	1	25	200	500	2	150
	2	25	500	500	0	10
	3	25	500	250	-2	125
	4	25	250	250	0	-
2	0	25	250	250	0	-
	1	25	250	500	2	125
	2	25	500	500	0	10
	3	25	500	250	-2	125
	4	25	250	250	0	10
	5	0	250	25	-	-
3 i 4	0	25	25	200	0	-
	1	25	200	500	2	150
	2	25	500	500	0	10
	3	25	500	200	-2	125
	4	25	200	200	0	10
	5	0	200	25	-	-

Taula 4.6.8. Descripció del tractament tèrmic realitzat durant els quatre primers cicles de la mostra HT-CoSi(mic)#9.

Els quatre cicles han estat analitzats utilitzant el microcromatògraf de gasos i els cicles 3 i 4 s'han estudiat addicionalment amb l'espectròmetre de masses. En primer lloc, l'estudi de l'activació del catalitzador en termes de conversió d'etanol durant els cicles 3 i 4 es mostra a la figura 4.6.8:

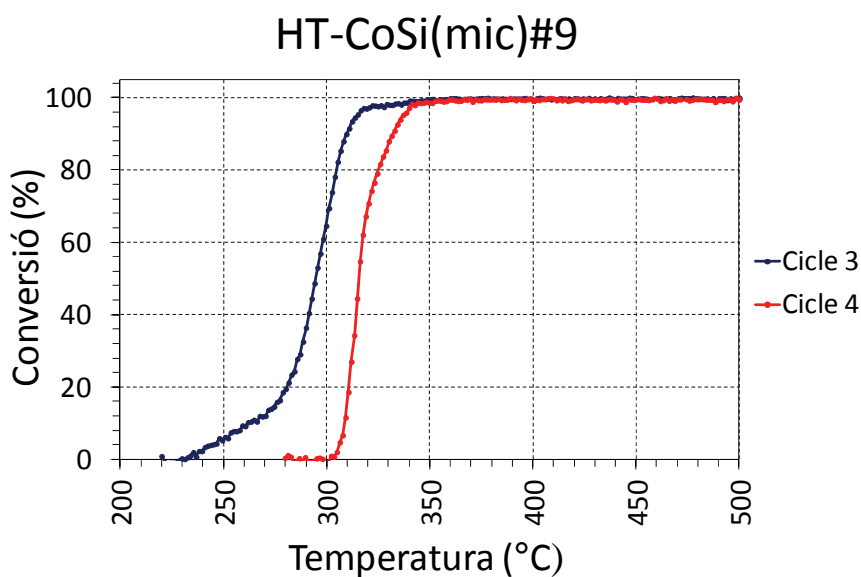


Figura 4.6.8. Conversió d'etanol en funció de la temperatura durant la fase d'escalfament per als cicles 3 i 4 en la mostra HT-CoSi(mic)#9.

En primer lloc s'observa que la diferència de temperatures entre els dos cicles és major a la que s'ha observat en les altres mostres de talc pur. Novament, de la mateixa manera que a les altres mostres, la mostra no millora sinó que empitjora amb l'ús, aquesta mostra també ha presentat

pèrdua de pes després de l'estudi catalític (un 17,2% de pèrdua del recobriment).

Si analitzem la histèresi en la conversió d'etanol (figura 4.6.9), podem observar que el comportament de la mostra durant el refredament és realment molt similar i per tant les diferències que s'han observat entre els cicles 3 i 4 han estat probablement generades durant l'etapa d'escalfament.

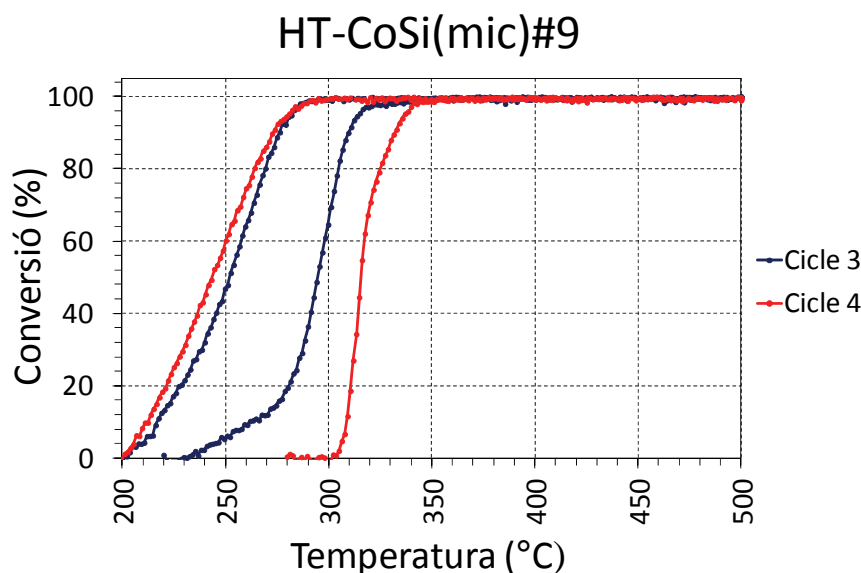


Figura 4.6.9. Conversió d'etanol en funció de la temperatura durant els cicles 3 i 4 per a la mostra HT-CoSi(mic)#9

Finalment, s'ha comparat l'activació de les tres mostres de talc de cobalt durant el mateix cicle tèrmic, el tercer (figura 4.6.10). Les tres mostres presenten una pujada en la conversió força ràpida, la mostra preparada a partir de nanosíl·lica necessita d'un rang més ampli de temperatura però és la que comença a convertir etanol a menor temperatura i assoleix conversió total a menor temperatura. D'altra banda, la mostra amb nanosíl·lica perd la conversió total durant la fase de refredament a una temperatura menor, a 280 °C, per tant és la que presenta un major de rang de temperatura amb conversió total.

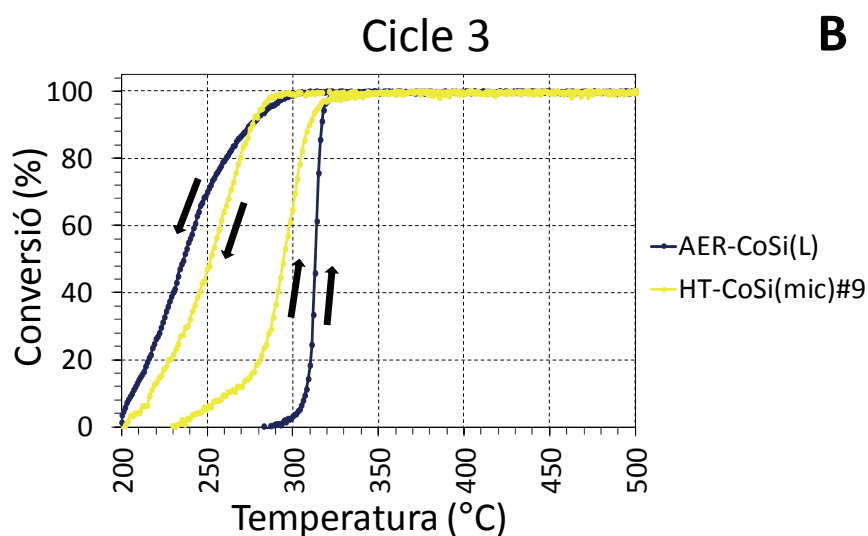
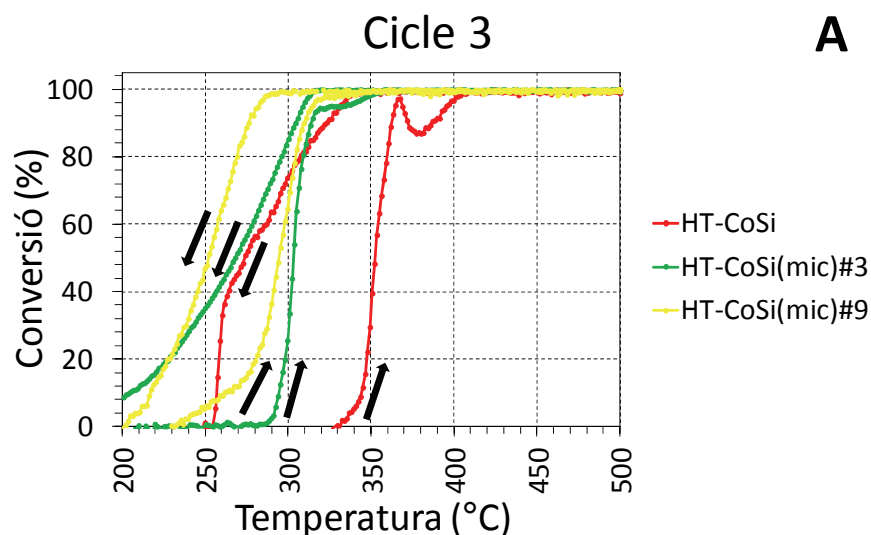


Figura 4.6.10. Conversió d'etanol en funció de la temperatura durant els cicle 3 per a la mostra HT-CoSi, HT-CoSi(mic)#3 i HT-CoSi(mic)#9(A). Conversió d'etanol en funció de la temperatura durant els cicle 3 per a la mostra AER-CoSi(L) i HT-CoSi(mic)#9(B).

En comparació amb la mostra d'aerogel, AER-CoSi(L), durant el cicle 3 el catalitzador HT-CoSi(mic)#9 ha assolit la conversió total a una temperatura gairebé idèntica, tot i que ha iniciat la seva activació a una temperatura menor que en el cas de l'aerogel, és a dir, l'activació s'ha donat en un rang de temperatura més ampli. D'altra banda durant l'etapa de refredament ha iniciat la disminució de la conversió a una temperatura molt semblant que el catalitzador amb aerogel, però la desactivació ha estat més ràpida.

L'anàlisi de la conversió d'etanol i de la selectivitat durant els 4 cicles tèrmics es mostra a la següent taula:

T (°C)	Cicle	C(%)	S(H ₂)	S(CO ₂)	S(CH ₄)	S(CO)	S(CH ₃ CHO)	S(CH ₃ COCH ₃)
300	1	56,0%	5,5%	9,2%	0,9%	0,9%	14,8%	0,0%
	2	64,1%	19,1%	0,7%	1,6%	4,7%	14,9%	0,2%
	3	63,2%	13,0%	0,7%	1,8%	4,2%	20,3%	0,0%
	4	8,5%	0,2%	0,0%	0,0%	0,1%	0,4%	0,0%
400	1	91,0%	37,1%	22,3%	0,8%	1,2%	3,1%	18,4%
	2	48,8%	16,6%	5,0%	1,4%	0,9%	0,1%	0,0%
	3	100,0%	67,6%	19,7%	7,0%	5,7%	0,0%	0,0%
	4	100,0%	67,4%	19,7%	7,3%	5,7%	0,0%	0,0%
500	1	99,1%	65,7%	23,3%	1,5%	7,5%	0,0%	0,2%
	2	99,1%	69,8%	18,7%	1,4%	8,3%	0,0%	0,0%
	3	100,0%	71,0%	18,7%	1,6%	8,6%	0,0%	0,0%
	4	100,0%	69,3%	18,2%	1,8%	10,7%	0,0%	0,0%
400	1	100,0%	69,9%	21,5%	4,9%	3,7%	0,0%	0,0%
	2	99,1%	68,8%	20,3%	4,5%	4,5%	0,0%	0,0%
	3	100,0%	71,7%	20,7%	4,3%	3,3%	0,0%	0,0%
	4	100,0%	71,2%	20,9%	5,0%	2,9%	0,0%	0,0%
300	1	99,1%	50,7%	2,8%	6,9%	17,5%	19,8%	0,5%
	2	100,0%	56,0%	4,5%	9,7%	22,0%	7,5%	0,4%
	3	98,2%	48,8%	3,1%	8,1%	20,4%	15,4%	0,4%
	4	98,2%	48,8%	3,1%	8,1%	20,4%	15,4%	0,4%

Taula 4.6.9. Selectivitat envers els productes majoritaris i conversió d'etanol (C%) mesurades durant els 4 primers cicles per a la mostra HT-CoSi(mic)#9 (La temperatura es mostra en ordre cronològic)

El primer cicle ha presentat un comportament clarament diferenciat de la resta, tal i com s'ha observat prèviament, la producció d'acetaldehid s'ha donat durant un major rang de temperatures i també s'ha generat un 18,4% d'acetona a 400 °C, fet que no s'ha donat en els cicles posteriors.

A 400 °C la selectivitat de CO és de 4,3-5,0% un valor semblant al que s'ha mesurat en la mostra AER-CoSi(L), de 4,7%. Però, la selectivitat de CH₄, en el cas de la mostra de talc, ha oscil·lat entre 2,9 i 4,5% un valor clarament superior al 1,9% que s'ha mesurat en la mostra d'aerogel pur. La selectivitat de CO₂ ha estat, en conseqüència, inferior també, entre 20,3 i 20,9% per sota dels 22,7% que s'ha assolit en l'aerogel. La selectivitat d'hidrogen és similar en les dues mostres a 400 °C.

4.7. Resum dels resultats

Durant el capítol s'han analitzat en termes de temperatura d'activació, conversió d'etanol, selectivitat i estabilitat els diferents catalitzadors preparats. També s'han comparat els resultats obtinguts respecte la mostra AER-CoSi(L) en els termes anteriorment descrits. A continuació es mostra l'anàlisi dels diferents catalitzadors estudiats de forma resumida:

- Els catalitzadors on la fase activa ha estat el talc de cobalt (sèries AER- i HT-), mostren activacions molt més ràpides que els catalitzadors on la fase activa és un òxid de cobalt (sèrie XER-).
- La presència d'aerogel és fonamental ja que no només dispersa la fase activa sense afectar la difusió de reactius i productes, si no que també evita el despreniment de la fase activa, tal i com s'ha observat en els catalitzadors de les sèries HT-.
- L'addició de Fe no ha modificat l'activació del catalitzador amb aerogel, però sí ha provocat una menor activitat durant el refredament. D'altra banda l'addició de Fe ha millorat la selectivitat envers els productes de la reformació a 400 °C mitjançant una menor producció de CO.
- L'addició de K⁺ ha afectat l'activació del catalitzador, que ha estat més lenta i a majors temperatures, i també ha provocat una desactivació abans durant el refredament. Tampoc s'ha observat cap millora a nivell de selectivitat. Aquest fet s'ha donat probablement a causa de la no incorporació del K⁺ a l'estructura del talc de Co, per tant ha estat localitzat lluny dels centres actius, resultant ineficaç ja que tampoc s'ha observat una disminució significativa en la generació de dipòsits carbonosos.

La taula 4.7.1 mostra els valors promig de selectivitat envers els dos productes de la ESR (H₂ i CO₂) per a diferents catalitzadors amb talc de cobalt (S_{ESR}).

	cicle	S _{ESR} (300 °C)	S _{ESR} (350 °C)	S _{ESR} (400 °C)
AER-CoSi(L)	test estabilitat	83,3%	91,9%	93,4%
AER-CoFeSi	test estabilitat	52,8%	84,3%	95,8%
AER-CoKSi	cicle 5	26,8%	51,0%	92,5%
HT-CoSi	cicle 2	38,6%	69,8%	96,4%
HT-CoSi(mic)#3	cicle 5	25,2%	92,4%	86,9%

Taula 4.7.1. Valors de selectivitat envers la ESR per a diferents catalitzadors a diverses temperatures seleccionades.

Totes les sèries amb aerogel han mostrat una selectivitat envers la ESR superior al 92,5% a 400 °C, mentre que les sèries HT-, amb talc però sense aerogel, mostren un comportament irregular, degut a la pèrdua de fase

activa durant la reacció. Aquest fet explica l'elevada presència de CO_2 i baixa de H_2 , ja que el despreniment constant de les làmines amb partícules de Co (actives) de talc en les mostres sense aerogel provoca l'exposició de noves làmines on el Co encara es troba oxidat, de manera que part de l'hidrogen que es produeix es consumeix en la reducció del Co, tal i com es veurà en el capítol següent.

4.8. Bibliografia

- [1] Ertl, G., Knözinger, H. Schüth, F., Witkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis (second edition)*. Wiley-VHC (2008) p.1729.
- [2] Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; Ramírez de la Piscina, P. "Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming". *J. Catal.* 209 (2002) 306-317.
- [3] Llorca, J.; Ramírez de la Piscina, P.; Dalmon, J. A.; Sales, J.; Homs, N. "CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts Effect of the metallic precursor. *Appl. Catal. B* 43 (2003) 355-369.
- [4] Tutti, S.; Pepe, F. "On the Catalytic Activity of Cobalt Oxide for the Steam Reforming of Ethanol". *Catal. Lett.* 122 (2008) 196-203.
- [5] Song, H.; Ozkan, U. J. "Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility". *J. Catal.* 261 (2009) 66-74.
- [6] Song, H.; Zhang, L.; Watson, R.B.; Braden, D.; Ozkan, U. "Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts *Catal. Today* 129 (2007) 346-354.
- [7] Batista, M.S.; Santos, R.K.S.; Assaf, E.M.; Assaf, J.M.; Ticianelli, E.A. "High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts". *J. Power Sources* 134 (2004) 27.
- [8] Freni, S.; Cavallaro, S.; Mondello, N.; Spadaro, L.; Frustreri, F. "Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts". *Catal. Commun* 4 (2003) 259-268.
- [9] Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S. "Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol". *Catal. Lett.* 48 (1997) 223-227.
- [10] Llorca, J.; Homs, N.; Ramírez de la Piscina, P. "In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts". *J. Catal.* 227 (2004) 556-560.
- [11] Llorca, J.; Dalmon, J. A.; Ramírez de la Piscina, P.; Homs, N. "In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol". *Appl. Catal. A* 243 (2003) 261-269.
- [12] Llorca, J. "El hidrógeno y nuestro futuro energético". Edicions UPC, 2010.

- [13]** Torres, J. A.; Llorca, J.; Casanovas, A.; Domínguez, M.; Salvadó, J.; Montané, D. "Steam reforming of ethanol at moderate temperature: multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/Al₂O₃ catalysts". *Journal of Power Sources* 169 (2007) 158-166.
- [14]** Nedyalkova, R.; Casanovas, A.; Llorca, J.; Montané, D. "Electrophoretic deposition of Co-Me/ZnO (Me= Mn, Fe) ethanol steam reforming catalysts on stainless steel plates". *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2591-2599.
- [15]** Casanovas, A.; de Leitenburg, C.; Trovarelli, A.; Llorca, J. "Ethanol steam reforming and water gas shift reaction over Co-Mn/ZnO catalysts". *Chemical Engineering Journal* 154 (2009) 267-273.
- [16]** Casanovas, A.; Roig, M.; de Leitenburg, C.; Trovarelli, A.; Llorca, J. "Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na". *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7690-7698.
- [17]** Sekine, Y.; Kazama, A.; Izutsu, Y.; Matsukata, M.; Kikuchi, E. "Steam reforming of ethanol over cobalt catalysts modified with a small amount of iron". *Catalysis Letters* 132 (2009) 329-334.
- [18]** Kazama, A.; Sekine, Y.; Oyama, K.; Matsukata, M.; Kikuchi, E. "Promoting effect of small amount of Fe addition onto Co catalyst supported on α -Al₂O₃ for steam reforming of ethanol". *Applied Catalysis A* 383 (2010) 96-101.
- [19]** Ertl, G., Knözinger, H. Schüth, F., Witkamp, J. "Handbook of Heterogeneous Catalysis (second edition)". *Wiley-VHC* (2008) p.2897.
- [20]** Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; Fierro, J. L. G.; Ramírez de la Piscina, P. "Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol". *Journal of Catalysis* 222 (2004) 470-480.

Capítol 5.

Caracterització (II): *in situ* i després de reacció

En aquest capítol es mostra la caracterització de les mostres preparades, tant monòlits recoberts com mostres en pols del recobriment, després de reacció o bé després d'algun tractament químic (reducció, calcinació, hidratació, etcétera).

En primer lloc s'han caracteritzat les fases cristal·lines presents al recobriment del monòlit mitjançant DRX. També s'ha estudiat amb DRX l'evolució del talc de cobalt durant el tractament de calcinació a diferents temperatures.

En segon lloc s'ha avaluat la modificació de la distància interlaminar de l'estructura del talc de Co mitjançant FTIR després de reacció, reducció i hidratació.

Després s'ha analitzat la mostra amb microscopia SEM, per tal d'avaluar l'efecte de la reacció ESR en el catalitzador. Addicionalment s'ha completat aquest estudi amb microscopia TEM en mostres en pols d'aerogel de Co-Si després de reacció, reducció i hidratació.

També s'han realitzat mesures de les propietats magnètiques de les mostres suportades en monolítics així com en pols, a diferents temperatures.

Posteriorment s'ha realitzat un estudi amb XPS de dues mostres suportades en monòlits després de reacció a diferents temperatures, AER-CoSi(L) ja que ha mostrat les millors propietats catalítiques en el capítol 4. Per aquest estudi s'ha utilitzat un equip d'ultra alt buit que disposa de cambra de reacció i cambra d'anàlisi amb XPS, per tant la mostra no ha entrat en contacte amb l'aire en cap moment durant l'experiment.

Finalment, s'ha realitzat un estudi *in situ* amb XPS amb la mostra AER-CoSi(L), on s'ha injectat directament una petita quantitat d'etanol i aigua dins la cambra d'anàlisi a diferents temperatures.

5.1. Difracció de raigs X (DRX)

DRX SOBRE MOSTRES SUPTADES EN MONÒLITS CERÀMICS DESPRÉS DE REACCIÓ:

L'anàlisi amb DRX de les mostres preparades sobre monòlits ceràmics d'aerogels i xerogels de Co-Si es mostra en detall al capítol 3 (figura 3.2.1).

A la figura 5.1.1 es mostren els resultats obtinguts després de reacció amb la mostra **AER-CoSi(L)**.

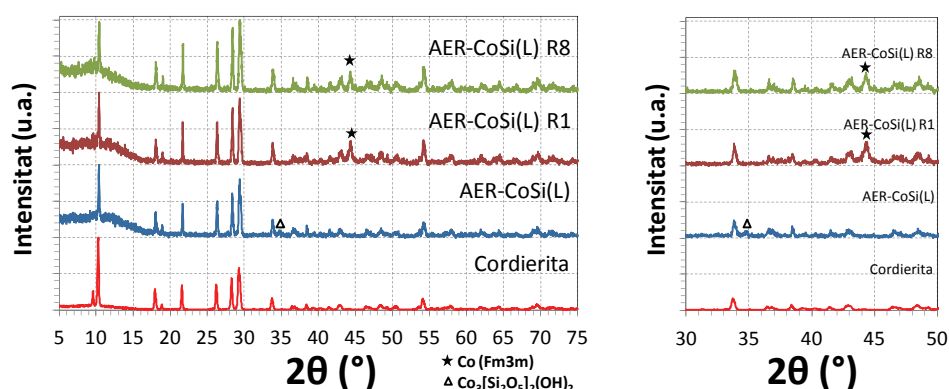


Figura 5.1.1. Difractogrames de la mostra AER-CoSi(L) (monòlit recobert) abans i després de reacció (després d'1 cicle de reacció: AER-CoSi(L) R1 i després de 8 cicles de reacció: AER-CoSi(L) R8), com a referència es mostra també el difractograma de la cordierita sense recobriment. A la dreta s'ha augmentat la zona corresponent a 2θ entre 30 i 50 °.

Abans de reacció el recobriment conté talc de Co [1] (segons les observacions de SEM i de DRX de la mostra en pols i monòlit recobert). Després d'un cicle de reacció (AER-CoSi (L) R1) la senyal a 34,6° associada al talc ja no s'aprecia mentre que apareix una nova senyal a 44,2° que pot correspondre amb el Co metàl·lic d'estructura cúbica (Fm3m) [2]. Després de 8 cicles de reacció (AER-CoSi (L) R8), el difractograma es manté molt semblant, mostra únicament senyals corresponents a la cordierita i al Co metàl·lic (cúbic).

S'ha realitzat el mateix anàlisi sobre la mostra **AER-CoSi(V)** després de 1 cicle de reacció (AER-CoSi (V) R1) i després de 3 cicles de reacció (AER-CoSi (V) R3). Els resultats obtinguts es mostren a la figura 5.1.2.

Abans de reacció el s'observa un pic aproximadament a 37° que pot estar associat a la presència de Co_3O_4 [3], l'existència de talc de Co a la superfície no s'ha confirmat amb DRX en la mostra suportada en cordierita però si en la mostra en pols (figura 3.2.2). Després de reacció, un o tres cicles, apareix una nova senyal a 44,2°, que pot estar associada a la fase

cúbica del Co metàl·lic [2]. El senyal corresponent al Co_3O_4 desapareix després de reacció. Per tant la mostra s'ha reduït en condicions de reacció, i posteriorment no s'ha reoxidat totalment, al menys en forma cristal·lina.

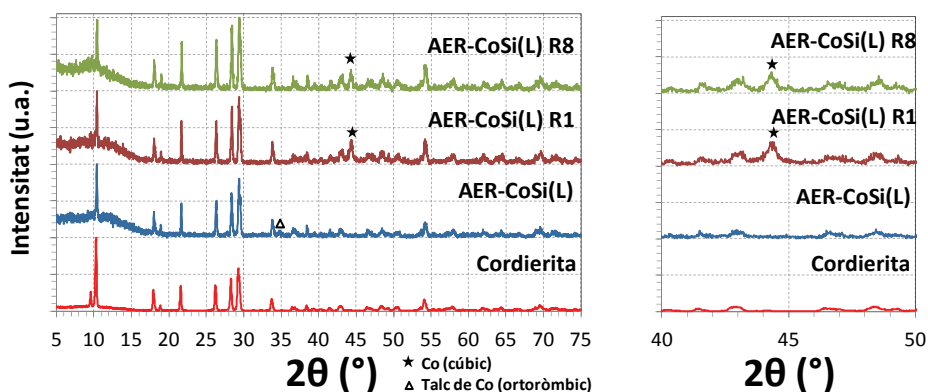


Figura 5.1.2. Difractogrames de la mostra AER-CoSi(V) (monòlit recobert) abans i després de reacció (després d'1 cicle de reacció: AER-CoSi(V) R1 i després de 3 cicles de reacció: AER-CoSi(V) R8), com a referència es mostra també el difractograma de la cordierita sense recobriment.

L'anàlisi de la mostra de **XER-CoSi** després d'un cicle de reacció i de 3 cicles de reacció es mostra a la figura 5.1.3. Inicialment s'observen dos pics associats al Co_3O_4 [3], la resta de pics corresponen a la cordierita. Després d'un cicle de reacció els pics del Co_3O_4 desapareixen, i únicament s'observa cordierita, aquest fet podria ser causat per una pèrdua de cristal·linitat o l'aparició de nanopartícules per sota del límit de detecció de la tècnica (2-3 nm).

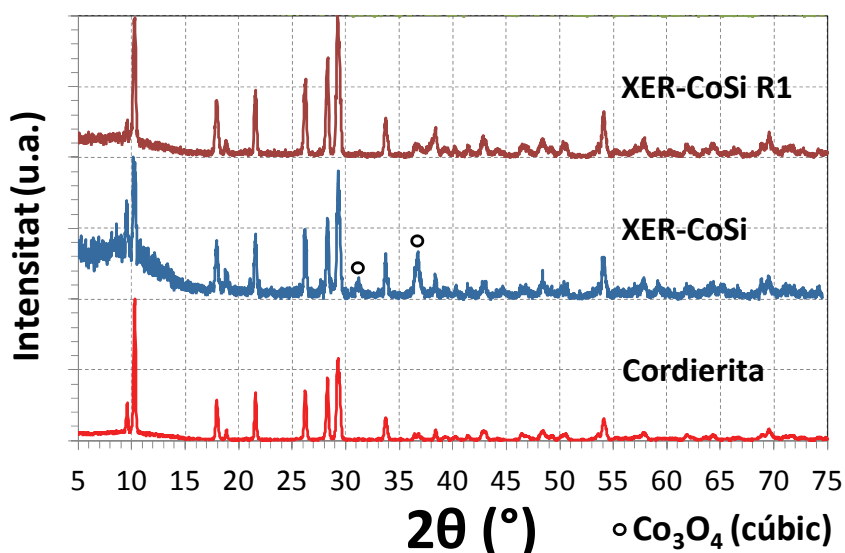


Figura 5.1.3. Difractogrames de la mostra XER-CoSi (monòlit recobert) abans i després de reacció, com a referència es mostra també el difractograma de la cordierita sense recobriment.

DRX SOBRE MOSTRES EN POLS D'AER-CoSi CALCINADES:

S'ha avaluat la possibilitat d'obtenir un aerogel de Si funcionalitzat amb Co del tipus òxid per tal de poder comparar la mostra de talc de Co amb una mostra d'òxid de Co mantenint el suport, l'aerogel de Si, inalterat. Per tal d'obtenir un òxid de Co a partir d'un talc de Co, s'han calcinat (a 500 - 800 °C durant 2h) mostres d'AER-CoSi en pols a diferents temperatures i posteriorment s'han mesurat els DRX els difractogrames obtinguts es mostren a la figura 5.1.5:

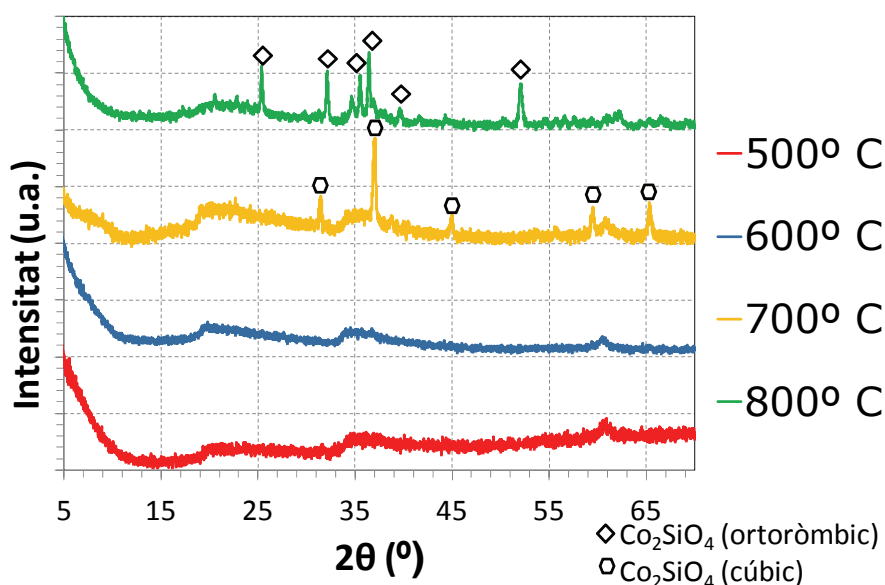


Figura 5.1.4. Difractogrames de les mostres d'AER-CoSi en pols, calcinades a diferents temperatures.

No s'observa cap canvi en els difractogrames en les mostres calcinades a 500 °C i 600 °C, l'única fase observada és el talc de Co. A major temperatura s'observa la formació de fases cristal·lines.

A 700 °C s'observen pics de difracció a angles de 31,5°, 37,0°, 44,8°, 59,5° i 65,4°, tot i que el pic més intens coincideix amb el Co₃O₄, la resta de pics permeten identificar la fase com el Co₂SiO₄ (cúbic) [4]. El pic més intens apareix a 36,5 ° correspon al pla (311). La resta de pics s'han identificat com a: pla (220) a 31,2 °, pla (440) a 44,8 °, pla (511) a 59,3° i pla (531) a 65,2°. El talc de Co es pot seguir observant, per tant la transformació no ha estat total.

A major temperatura, 800 °C, encara s'observen els senyals de talc, tot i que amb menor intensitat. Addicionalment, també s'observen senyals d'un compost més cristal·lí que s'ha identificat com a Co₂SiO₄ (ortoròmbic) [5]. El senyal més intens correspon al pla (211) i apareix a un angle 2θ de 36,4°. La resta de pics s'han indentificat com a: pla (111) a 25,3°, pla (031) a 32,1°, pla (220) a 34,5°, pla (131) a 35,5°, pla (221) a 39,4° i pla (222) a 52,0 °.

5.2. Espectroscòpia d'infraroig (FTIR)

EVOLUCIÓ DELS GRUPS HIDROXIL DESPRÉS DE REACCIÓ EN MOSTRES SUPORTADES EN MONÒLITS:

S'ha analitzat les mostres AER-CoSi(L), AER-CoSi(V) i XER-CoSi, suportades sobre monòlits de cordierita, mitjançant FTIR després de reacció. A la figura 5.2.1 es mostra l'espectre obtingut en la regió corresponent a la vibració dels grups hidroxils. Aquests grups estan presents al talc de Co i també a les molècules d'aigua i/o etanol enllaçades feblement a la superfície (mitjançant ponts d'hidrogen), els senyals tipus *stretching* dels grups OH del talc apareixen com a una banda estreta i definida a 3625 cm^{-1} mentre que els grups OH enllaçats feblement al talc/aerogel/xerogel presenten una banda molt ampla entre 3600 cm^{-1} i 3200 cm^{-1} ja que tenen molts més graus de llibertat de moviment.

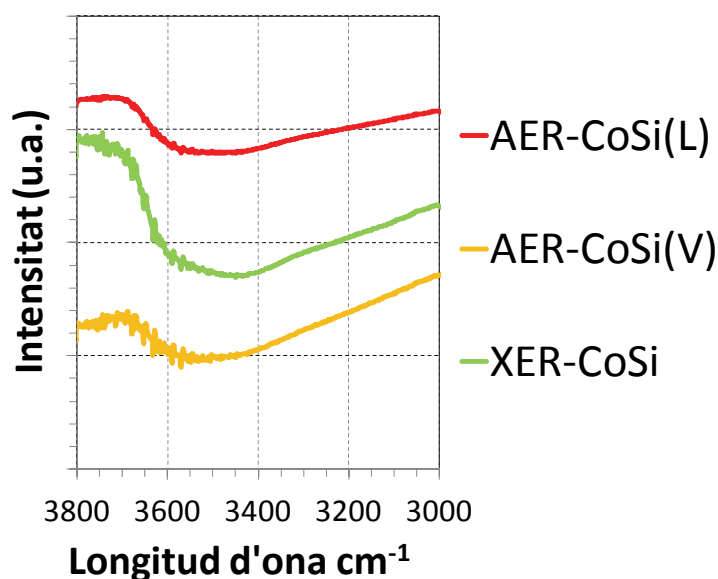


Figura 5.2.1. FTIR després d'un cicle de reacció per a les mostres suportades en monòlits de cordierita AER-CoSi(L), AER-CoSi(V) i XER-CoSi.

La diferència més destacada amb respecte dels espectres obtinguts abans de reacció s'observa en les senyals derivades dels grups hidroxils ja que la banda aguda corresponent al *stretching* dels OH desapareix totalment en el cas de les mostres d'aerogel, això pot ser indicatiu d'una disminució en el nombre promig de làmines de talc apilades en cada partícula, és a dir, és possible que el talc s'estigui deslaminant. No s'observa cap canvi en la mostra amb xerogel, que no conté talc de Co.

EVOLUCIÓ DELS GRUPS HIDROXIL DESPRÉS DE REACCIÓ, REDUCCIÓ I HIDRATACIÓ LA MOSTRA EN POLS AER-CoSi(L):

S'ha analitzat el pols d' AER-CoSi(L) després d'un cicle de reacció (mateixes condicions descrites per la mostra en monòlit AER-CoSi(L) al capítol 2), mostra anomenada AER-CoSi(L)-R1. Addicionalment també s'ha analitzat una mostra d'AER-CoSi(L) en pols després de ser reduïda sota un corrent d'H₂ i N₂ amb una relació molar de 1:17 a 600 °C, aquesta mostra s'anomenarà AER-CoSi(L)-RED. Finalment s'ha completat l'estudi analitzant una mostra en pols d'AER-CoSi(L) després de ser hidratada amb un corrent d'H₂O:N₂ amb una relació molar de 1:42 a 500 °C, aquesta mostra s'ha anomenat d'AER-CoSi(L)-HID.

A la figura 5.2.2 es mostren els espectres obtinguts les dues regions de major interès, a l'esquerra la regió de 3800-3000 cm⁻¹ que permet l'estudi dels hidroxils i a la dreta la zona 1800-400 cm⁻¹ que permet estudiar, entre d'altres, enllaços com: Si-O-Si, Si-O-Co i Co-O.

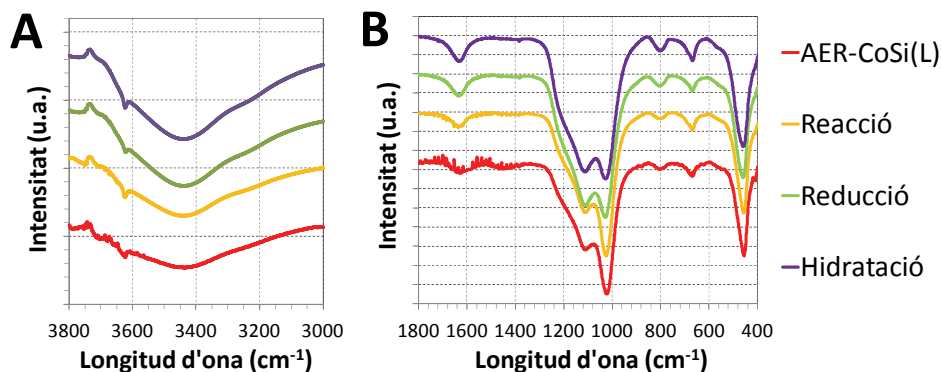


Figura 5.2.2. FTIR de mostres d'AER-CoSi(L) en pols després de diferents tractaments, 1 cicle de reacció, reducció i hidratació. Es mostren ampliades les dues regions de major interès.

A la figura 5.2.2.a, s'observa un increment en la intensitat de la banda corresponent als OH enllaçats a la superfície mitjançant ponts d'hidrogen (banda ampla centrada a 3450 cm⁻¹) en les mostres que han estat tractades amb aigua (AER-CoSi(L)-R1 i AER-CoSi(L)-HID). La banda aguda, corresponent als OH del talc [6], és manté en tots els casos.

En la regió de menor freqüència, figura 5.2.2.b, s'observen les bandes corresponents a la vibració de tipus *bending* dels grups OH de l'aigua adsorbida, a 1640 cm⁻¹. Les senyals més intenses s'observen a 1020 i 1110 cm⁻¹ (amb un altre màxim a 1200 cm⁻¹) corresponents a la vibració tipus *stretching* dels enllaços Si-O del talc de Co [7] i l'aerogel de SiO₂ respectivament [8,9]. També s'observen altres senyals a 455 cm⁻¹ (rocking Si-O-Si), 670 cm⁻¹ [8,9] (*bending* Si-O-Co) i 805 cm⁻¹ (*bending* Si-O-Si) [8,9]. No s'ha observat cap altre senyal que es pugui relacionar amb cap altre fase oxidada de Co.

5.3. Microscopia electrònica d'escombratge (SEM)

S'han analitzat amb SEM les mostres (suportades en monòlits) de xerogel, XER-CoSi, aerogel de Co-Si, AER-CoSi(V) i AER-CoSi(V), i de talc obtingut amb síntesi hidrotermal assistida amb microones, HT-CoSi(mic)#9 després de reacció per tal d'avaluar els efectes de la mateixa en la microestructura del catalitzador.

ANÀLISI DE LA MOSTRA XER-CoSi DESPRÉS DE REACCIÓ:

En primer lloc s'ha analitzat la mostra XER-CoSi després d'un cicle de reacció, anomenada XER-CoSi-R1. El resultat de l'anàlisi es mostra a la figura 5.3.1.

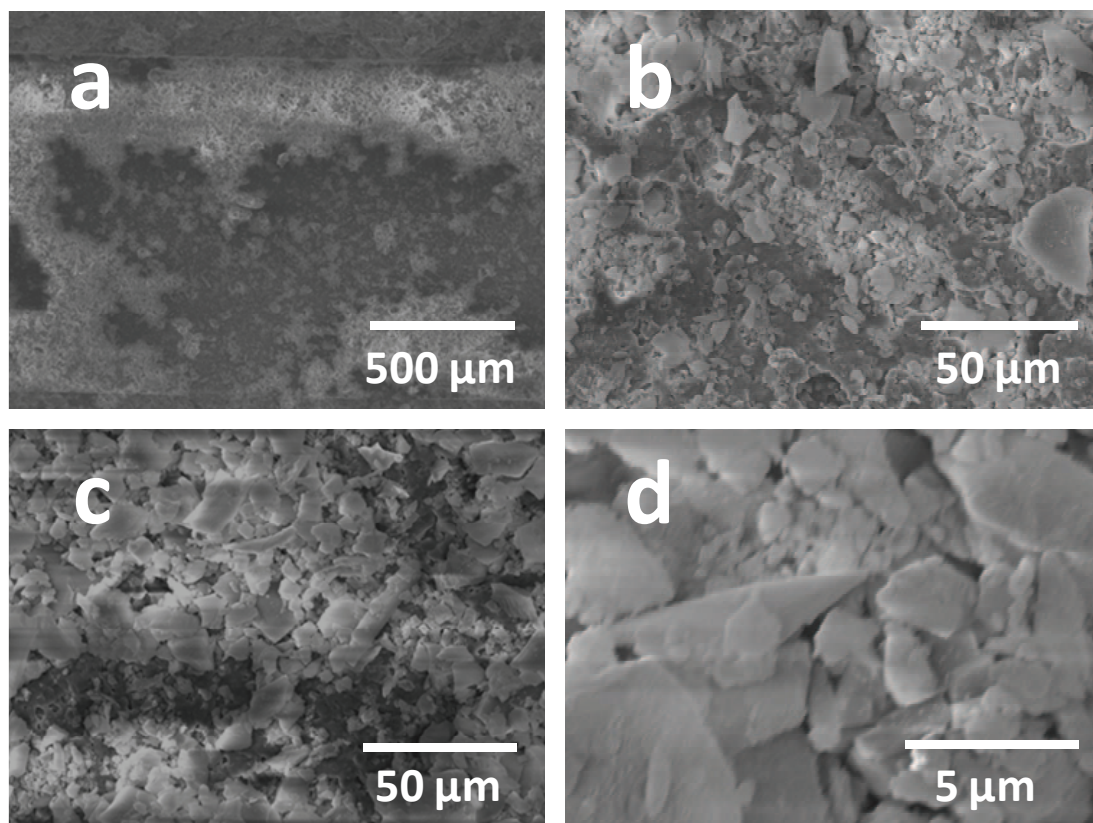


Figura 5.3.1. Imatges obtingudes amb SEM de la mostra XER-CoSi-R1.

El recobriment de la cordierita no és homogeni, s'observen zones amb diferent grau de cobertura i diferent color. La superfície de la mostra presenta una estructura de partícules aglomerades (figura 5.3.1.d), aquestes partícules presenten formes i grandàries variades, fonamentalment poligonals. Abans i després de reacció no s'ha observat cap partícula que es pugui associar amb òxids de Co o bé amb Co metàl·lic. A

diferència de la mostra abans de reacció (figura 3.3.2) en aquest cas no s'observa cap altre tipus de partícula arrodonida. D'altra banda tampoc s'ha observat cap tipus de dipòsit carbonós.

ANÀLISI DE LA MOSTRA AER-CoSi(V) DESPRÉS DE REACCIÓ:

L'anàlisi de la mostra AER-CoSi(V) després de un cicle catalític (anomenada AER-CoSi(V)-R1) es mostra a la figura 5.3.2.

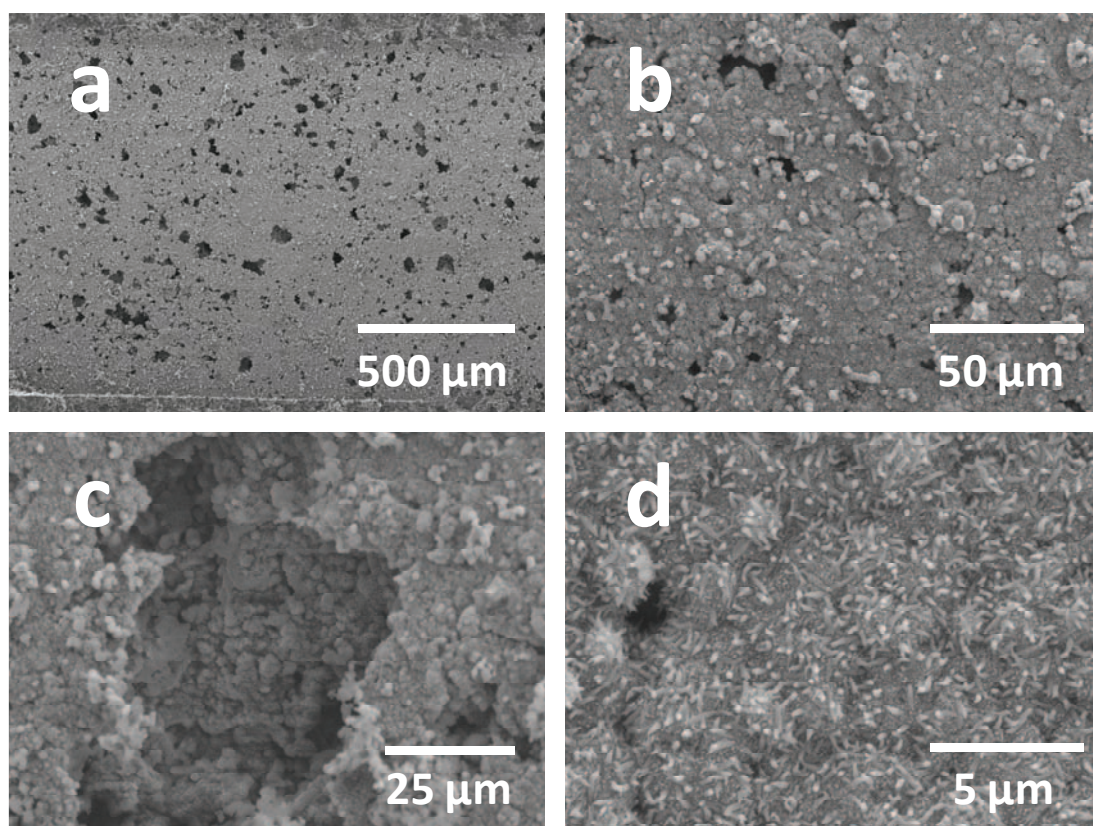


Figura 5.3.2. Imatges obtingudes amb SEM de la mostra AER-CoSi(V)-R1.

La cobertura de la cordierita és total, inclòs als porus, que no resten obturats (figures 5.3.2 a, b i c). No s'observa la formació de cap dipòsit carbonós, ni tampoc han aparegut partícules que es puguin associar a òxids de Co o Co metàl·lic.

A major magnificació s'observa la microestructura típica del talc de Co en forma de partícules aciculars crescudes des d'una aglomeració de partícules esfèriques poroses, des de dins de l'aerogel (figura 5.3.2.d). Cal esmentar que en aquesta ocasió les partícules de talc de Co mostren una grandària inferior al detectat en les altres mostres d'aerogel abans de reacció, després de reacció presenten una longitud al voltant de 1 μm, mentre que la mostra AER-CoSi(L) abans de reacció conté talc de Co amb partícules aciculars de 3-5 μm de longitud.

ANÀLISI DE LA MOSTRA AER-CoSi(L) DESPRÉS DE REACCIÓ:

Les imatges obtingudes en l'anàlisi amb SEM de la mostra AER-CoSi(L) després d'un cicle catalític (mostra AER-CoSi(L)-R1, figura 5.3.3) mostren una estructura semblant a l'observada abans de reacció.

La superfície de la cordierita mostra una cobertura total, sense obstrucció dels seus porus (figura 5.3.3.a). El recobriment està format per una microestructura porosa (figura 5.3.3.b). La superfície del recobriment (figures 5.3.3.c i d) està formada per partícules esfèriques (aerogel) de les quals sorgeixen un segon tipus de partícules amb forma d'agulla (el talc de Co).

De nou, tal i com s'ha observat en la mostra AER-CoSi(V)-R1, les partícules aciculars són de menor grandària, per sota de 1 μm , fet que indica que el talc de Co disminueix la seva longitud en condicions de reacció, probablement a causa de la reducció del Co, que afebleix l'estructura provocant trencament de làmines. Paral·lelament, es coneix que l'interacció dels talcs amb l'aigua i l'etanol separa les làmines de la seva estructura (s'ha observat amb FTIR) reduint per tant també el gruix de les seves partícules.

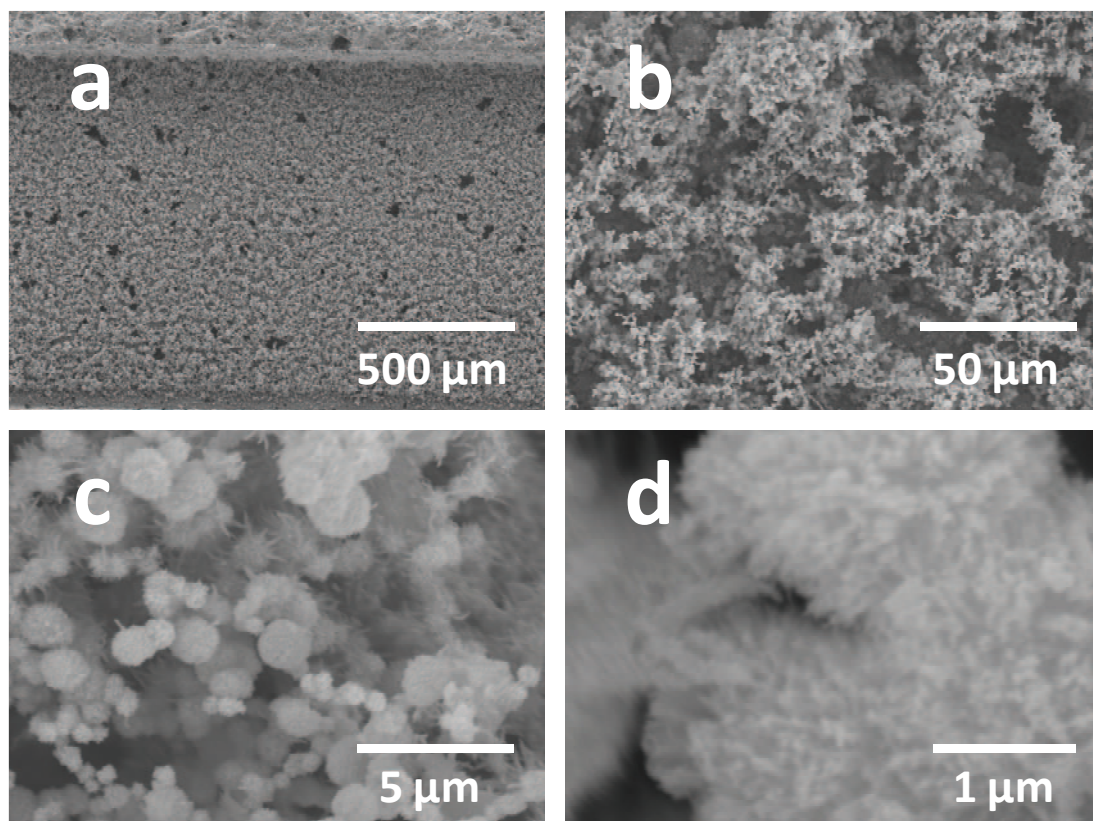


Figura 5.3.3. Imatges obtingudes amb SEM de la mostra AER-CoSi(L)-R1.

ANÀLISI DE LA MOSTRA HT-CoSi(mic)#9 DESPRÉS DE REACCIÓ:

La mostra HT-CoSi(mic)#9-R4 correspon al monòlit després de 4 cicles catalítics (descrits a la taula 4.6.8) recobert amb silicat de sodi i talc de Co preparat mitjançant síntesi hidrotermal assistida amb microones.

L'anàlisi de la mostra HT-CoSi(mic)#10, mostra anàloga, amb SEM abans de reacció es mostra a la figura 3.3.11 (e-h), on s'han observat a la superfície microestructures associades al talc de Co (partícules laminars), al Co_3O_4 (partícules cúbiques) i a la sílica (partícules poligonals, de major grandària). L'anàlisi de la mostra HT-CoSi(mic)#9-R4, després de reacció, es mostra a la figura 5.3.4:

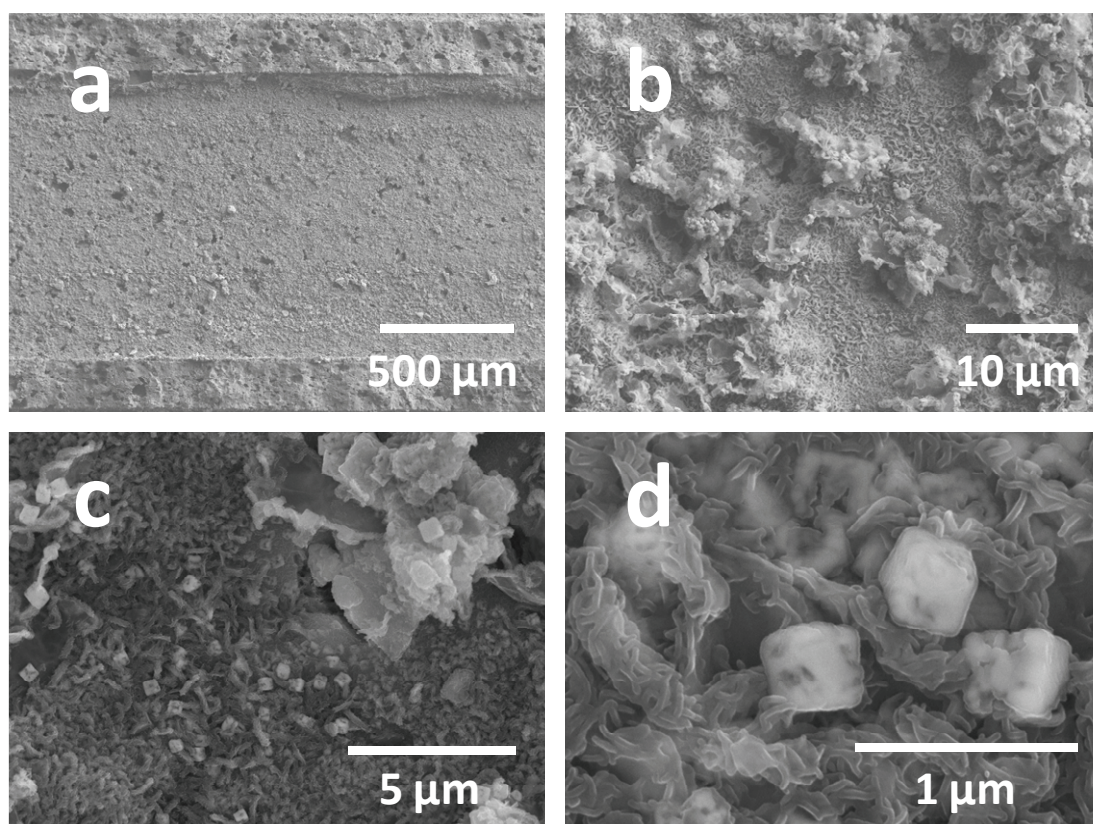


Figura 5.3.4. Imatges obtingudes amb SEM de la mostra HT-CoSi(mic)#9-R4.

S'observa una cobertura total de la superfície de la cordierita, la porositat observada és menor a l'habitual, indicatiu de possibles obturacions dels porus de la cordierita (figura 5.3.4.a). El recobriment és heterogeni, està format per diversos tipus de partícules, tal i com succeïa en la mostra anàloga abans de reacció (figura 5.3.4 b). S'observen fonamentalment tres tipus de partícules: el talc de cobalt en forma de compost laminar amb aproximadament 1 µm de longitud i 200 nm de gruix(5.3.4.d), el Co_3O_4 en forma de cubs d'aproximadament 350 nm de costat (figura 5.3.4.d) i partícules de sílice aglomerades de major grandària (aproximadament 3-4 µm de costat) amb morfologia poligonal.

5.4. Microscopia electrònica de transmissió (TEM)

S'ha estudiat la mostra en pols d'AER-CoSi(L) amb TEM després d'un cicle de reacció (mostra **AER-CoSi(L)-R1**), per tal de confirmar la presència de nanopartícules de Co metàl·lic i observar la disminució de la grandària de les partícules de talc de Co, segons s'ha observat anteriorment als resultats previs de FTIR, XRD i SEM.

A la figura 5.4.1 es mostren dues imatges de les mesures realitzades amb TEM del pols d'AER-CoSi-R1.

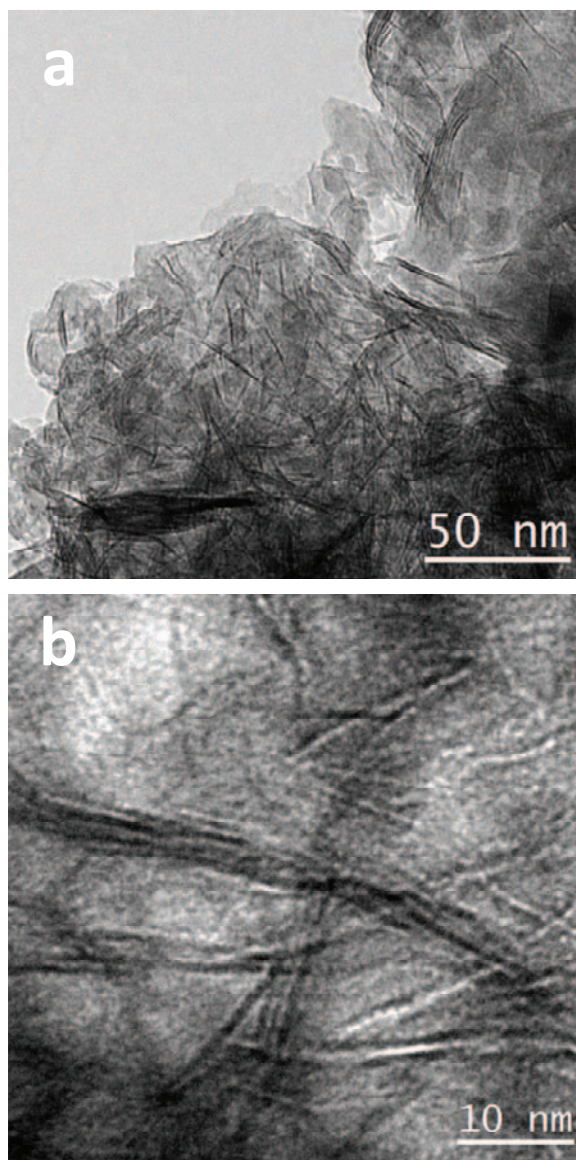


Figura 5.4.1. Imatges de TEM de la mostra en pols AER-CoSi(L)-R1

S'observa un gran nombre de partícules laminars, corresponents a talc de Co [10-11]. S'observa una disminució en la grandària de les partícules de talc, des de 68 nm de longitud promig abans de reacció fins als 13 nm després de reacció (figura 5.4.1.a). El gruix promig també disminueix de 4 a 2 nm després de reacció. S'observen moltes partícules formades per una sola làmina de talc de Co així com agrupacions de 3-4 làmines (figura 5.4.1.b). Aquests fets confirmen la teoria de que el talc de Co per efectes de la reducció del Co que el forma i també per l'acció de l'aigua i l'etanol a temperatura, es trenca formant partícules més curtes i les làmines que el formen es separen disminuint el gruix mig de les partícules.

Com no ha estat possible observar partícules de Co metàl·lic a la mostra AER-CoSi-R1 mitjançant TEM, s'ha reduït una mostra d'AER-CoSi(L) sota un corrent d'H₂ i N₂ amb una relació molar de 1:17 a 600 °C, aquesta mostra s'anomenarà **AER-CoSi(L)-RED**. Aquestes condicions de reducció són més fortes que les que es donen durant la reacció, ja que la concentració d'H₂ i la temperatura són més altes.

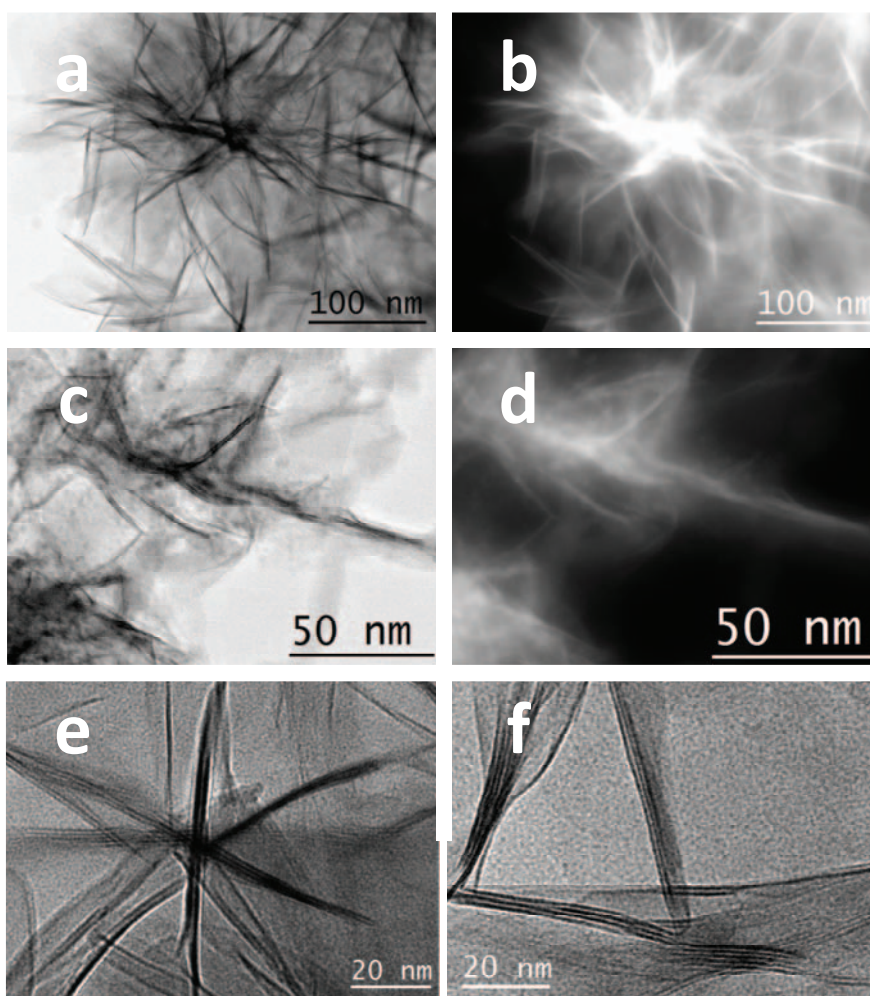


Figura 5.4.2. Imatges de TEM de la mostra en pols AER-CoSi(L)-RED.

A la figura 5.4.2 es mostren algunes imatges de TEM del talc de Co **[10-11]** a la mostra AER-CoSi(L)-RED. S'observa que la grandària promig de les partícules és de 65 nm de llarg i un gruix de 3 nm, el que és molt semblant a la mostra sense tractar (68 nm de llarg i 4 nm de gruix, figura 5.4.2. e i f), per tant, la disminució en la mida de les partícules està causada per l'efecte combinat de la reducció parcial del Co i l'acció de l'etanol i l'aigua a temperatura elevada.

A la figura 5.4.2. es mostren imatges en camp clar (5.4.2. a i c) i en camp fosc (5.4.2. b i d) de diverses partícules aciculars de talc de Co.

A les figures 5.4.2. c i d s'observen nanopartícules sobre les làmines de talc de Co. Un estudi a major magnificació d'aquestes nanopartícules així com del talc de Co es mostra a la figura 5.4.3:

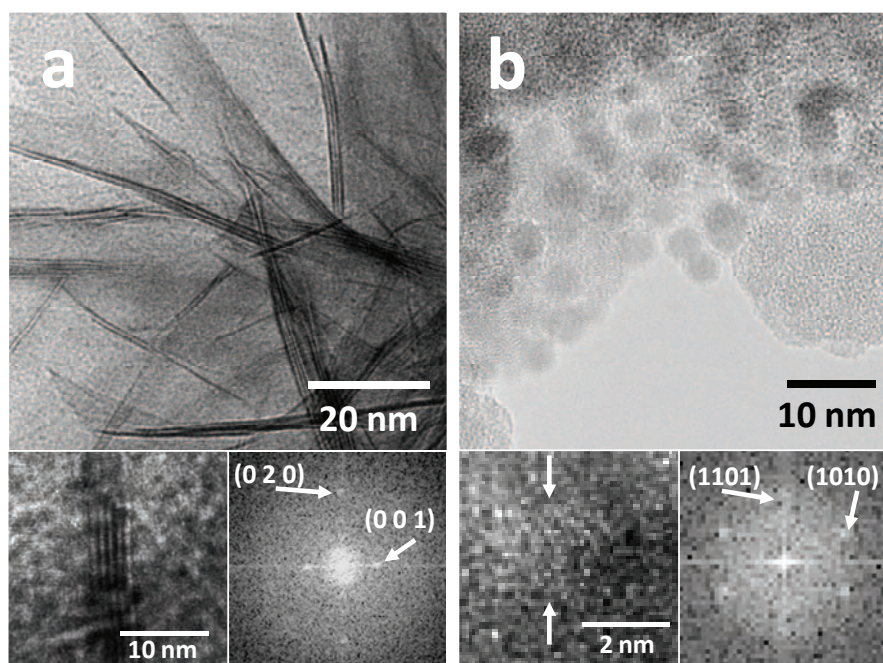


Figura 5.4.3. Imatges de HRTEM de la mostra en pols AER-CoSi(L)-RED.

L'estructura del talc de Co observada presenta un espaiat interlaminar, pla (001), de 0,95 nm tal i com s'observa a la figura 5.4.3.a. Aquest espaiat resulta molt semblant al mesurat en la mostra abans de reducció.

S'han observat una gran quantitat de nanopartícules arrodonides, amb un diàmetre promig de 3-4 nm. La difracció d'electrons a les partícules observades ha demostrat l'existència de Co metàl·lic de tipus hexagonal, tot i que també s'han observat altres senyals que suggereixen l'existència de Co cúbic (figura 5.4.3.b).

5.5. Magnetisme

S'ha estudiat el comportament magnètic de la mostra AER-CoSi(L) suportada en cordierita abans i després de reacció (AER-CoSi(L)-R1). Per a realitzar les mesures s'ha utilitzat un equip Quantum Design MPMS5SL, i l'anàlisi de les dades ha estat realitzat per la Dra. Elena Taboada.

S'ha mesurat la magnetització de la mostra envers el camp magnètic aplicat a $-268\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5K) i a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (298K) i les corbes ZFC-FC (*Zero Field Cooled - Field Cooled*) sota un camp magnètic de 100 Oe.

Les mesures realitzades a la mostra AER-CoSi(L) es mostren a la figura 5.5.1:

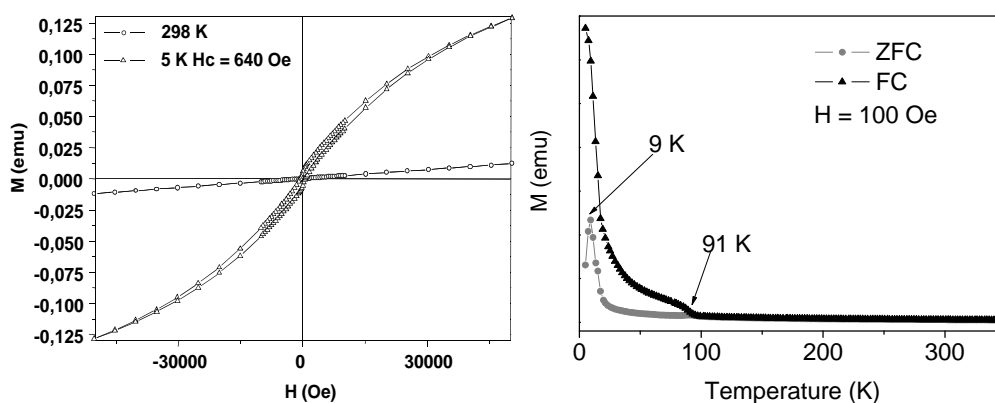


Figura 5.5.1. Mesures magnètiques realitzades a la mostra AER-CoSi(L)

La mostra AER-CoSi(L) no presenta cap coercitivat ni cap remanència a temperatura ambient (figura 5.5.1 superior). Però, a baixa temperatura la corba mostra un cicle d'histèresi amb una certa coercitivat i remanència magnètica. Aquest comportament és característic dels materials superparamagnètics.

La corba ZFC-FC (figura 5.5.1 inferior) mostra la presència de dos fases superparamagnètiques, que canvien d'estat endreçat a desendreçat (magnèticament) a $-264\text{ }^{\circ}\text{C}$ (9K) i $-182\text{ }^{\circ}\text{C}$ (91K). La fase amb temperatura de bloqueig a $-264\text{ }^{\circ}\text{C}$ s'ha identificat com el talc de Co [12]. La fase amb temperatura de bloqueig a $-182\text{ }^{\circ}\text{C}$ no s'ha identificat, és possible que sigui degut a la presència de nanopartícules de Co no detectables per TEM, XPS o DRX per la seva petita mida i concentració.

Les mateixes mesures després de reacció es mostren a la figura 5.5.2. La mostra presenta un comportament típic dels materials ferromagnètics a baixa temperatura i a temperatura ambient, ja que s'observa una certa coercitivat (figura 5.5.2 superior). No s'observa saturació de la corba a baixa temperatura, com seria d'esperar en una mostra ferromagnètica,

probablement a causa de la presència d'una segona fase superparamagnètica.

La corba ZFC-FC (figura 5.5.2 inferior) correspon a la mescla de dues fases, una fase superparamagnètica (el talc), que produeix un descens en la corba a baixa temperatura (FC), mentre que la fase ferromagnètica (el cobalt metàl·lic) produeix un increment fins a valor constant de magnetització a la corba ZFC.

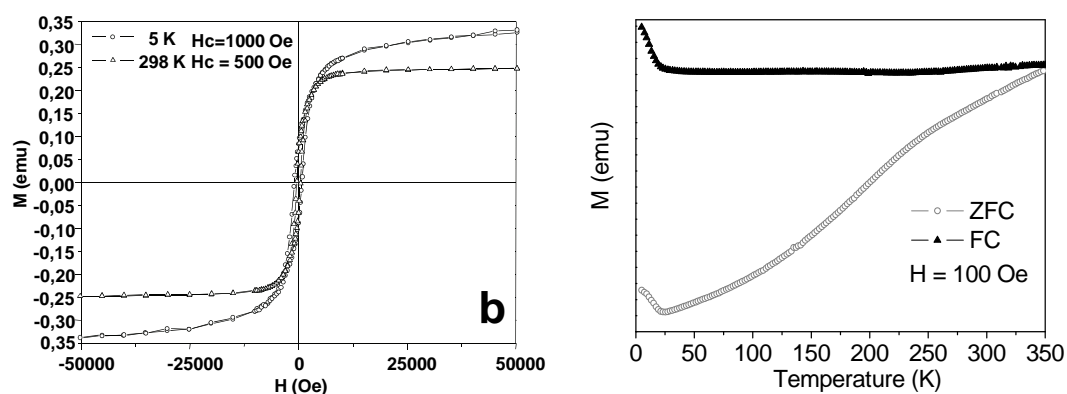


Figura 5.5.1. Mesures magnètiques realitzades a la mostra AER-CoSi(L)-R1.

5.6. Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS)

S'ha estudiat la mostra AER-CoSi(L) suportada en monòlit de cordierita utilitzant un equip d'ultra alt buit que, entre d'altres càmbrs, disposa d'una cambra de reacció (fins a 20 bar i 800 °C) i una cambra d'anàlisi amb XPS (veure annex 8.2). S'ha analitzat aquesta mostra abans i després de reacció a diferents temperatures per tal d'estudiar l'evolució del Co.

En cada cicle de reacció s'ha mantingut un flux constant de 25 ml/min de N₂ enriquit a través d'un saturador que conté una mescla d'aigua i etanol de relació en volum de 1:9. Cada temperatura de reacció s'ha sostingut durant 30 minuts, la pressió de la reacció ha estat 1 atmosfera.

Els resultats obtinguts abans de reacció s'han estudiat al capítol 3. el Co mesurat correspon a talc de Co, amb una separació al doblet Co 2p (Co 2p_{1/2} - Co2p_{3/2}) de 16,2 eV amb una forta contribució de satèlits a 5,5 eV de separació dels pics principals del doblet i una àrea un 33% inferior.

ANÀLISI XPS DE LA MOSTRA AER-CoSi(L) DESPRÉS DE REACCIÓ A PRESSIÓ ATMOSFÈRICA:

La mostra AER-CoSi(L) exhibeix una superfície on s'observa el talc de Co, tant abans com després de reacció, tal i com s'observa a les mesures amb SEM (figura 5.3.3) tot i que hi ha una disminució de la mida de les partícules del talc de Co, addicionalment s'ha confirmat la presència de Co metàl·lic després de reacció en les mesures magnètiques (Figura 5.5.1) i en els difractogrames (fig.5.1.1).

Els espectres d'alta resolució en la regió del Co 2p abans i després de cadascun dels cicles catalítics es mostra a la figura 5.6.1. Després de reaccionar a 300 °C (figura 5.6.1.b) no s'ha observat cap canvi en l'espectre del Co en comparació amb la mostra abans de reacció (figura 5.6.1.a), el Co analitzat correspon únicament al talc de Co, el que coincideix amb les dades del capítol 4, ja que a aquesta temperatura el catalitzador (durant el primer cicle, figura 4.4.2.b) només presenta una conversió del 30% de l'etanol. S'han mantingut, per tant, els paràmetres característics del talc de Co, un desdoblament de 16,2 eV i una separació pic-satèl·lit de 5,5 eV, la relació d'àrees pic-satèl·lit també s'ha mantingut en un 3:2 respectivament.

A 400 °C (figura 5.6.1.c) el catalitzador AER-CoSi(L) ja ha assolit conversió total (figura 4.4.2b), per tant s'espera detectar una reducció parcial del talc de Co en Co metàl·lic a la superfície. Aparentment no ha tingut lloc cap reacció, ja que no s'observa cap nou tipus de Co a l'espectre, ni òxid ni

metàl·lic. De fet, el espectre segueix mantenint els paràmetres característics del talc de Co (taula 4.6.1).

A 500 ° C (figura 5.6.1.d) tampoc s'observa Co metàl·lic tot i que a aquesta temperatura la conversió d'etanol és total. A aquesta temperatura s'observa una disminució de 6 vegades de la concentració de Co a la superfície (taula 5.6.2) de 12,4% a 2,1%. Aquest fet ha estat generat per un augment quasi del més del 50% de la quantitat de carboni, de 46,8% a 72%, és a dir, s'ha dipositat carboni, fonamentalment sobre el Co. La deconvolució del senyal és poc fiable degut a la seva baixa intensitat, però a priori no sembla que el compost observat sigui talc de Co (diferent desdoblament), però si és Co (II) per l'intensitat del satèl·lit.

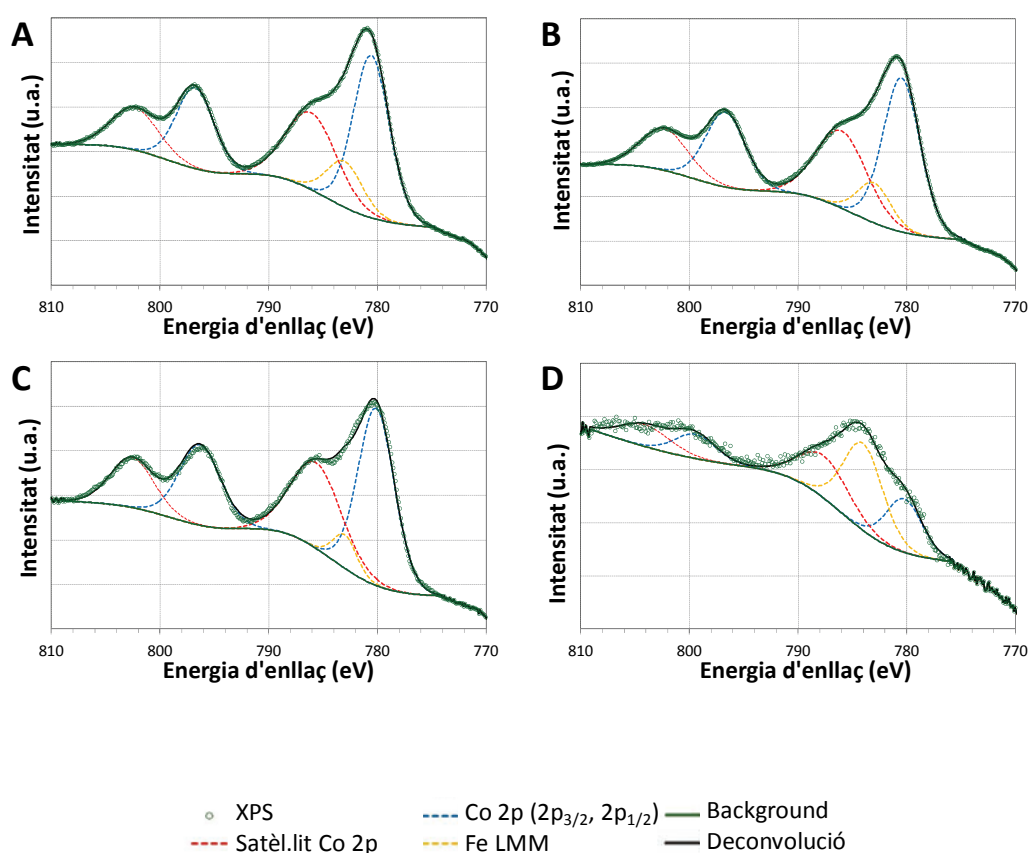


Figura 5.6.1. Espectres XPS d'alta resolució a la regió del Co 2p de la mostra AER-CoSi(L): abans de reacció (a), després de reacció a 300 °C (b), després de reacció a 400 °C (c) i després de reacció a 500 °C (d).

Mostra	Element	B.E. (eV)	FWHM	Conc. atòmica relativa (%)
AER-CoSi(L)	C 1s	284,8	2,4	42,0
	O 1s	531,3	3,8	45,8
	Si 2s	154,3	4,1	2,7
	Co 2p	780,9	6,6	9,4
AER-CoSi(L) R300	C 1s	284,7	2,5	34,1
	O 1s	531,0	4,0	49,3
	Si 2s	154,1	4,9	3,1
	Co 2p	781,0	7,2	13,4
AER-CoSi(L) R400	C 1s	284,9	1,8	46,8
	O 1s	530,8	3,7	37,4
	Si 2s	155,6	5,7	3,4
	Co 2p	780,3	7,1	12,4
AER-CoSi(L) R500	C 1s	284,8	2,7	70,4
	O 1s	531,1	3,8	22,4
	Si 2s	154,8	4,2	4,8
	Co 2p	780,1	8,3	2,4

Taula 5.6.1. Taula d'àrees i posicions de l'espectre de Co 2p de la mostra AER-CoSi(L) abans i després de reacció a diferents temperatures (figura 5.6.1).

Mostra	Banda	B.E. (eV)	FWHM	Conc. atòmica relativa (%)
AER-CoSi(L)	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	780,6	3,9	40,1
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	786,1	5,5	26,7
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	796,8	4,1	20,1
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	802,3	5,1	13,2
AER-CoSi(L) R300	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	780,5	4,0	39,7
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	786,0	5,5	27,2
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	796,7	4,3	19,9
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	802,3	5,2	13,3
AER-CoSi(L) R400	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	780,1	4,0	40,0
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	785,6	5,5	27,0
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	796,3	4,5	20,1
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	802,6	4,7	13,1
AER-CoSi(L) R500	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	780,2	3,9	31,7
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	787,6	5,5	35,1
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	799,5	4,5	15,9
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	804,1	5,5	17,3

Taula 5.6.2. Concentració atòmica de C, O, Si i Co a la superfície del catalitzador AER-CoSi(L) abans de reacció i després de reacció a diferents temperatures.

Els resultats d'aquest experiment difereixen molt del que s'ha observat mitjançant la resta de tècniques de caracterització, probablement es deu al fet de que en aquest cas el disseny del reactor és molt diferent, i el flux de gas no circula per dins dels canals del monòlit. D'altra banda el control de la

temperatura no és l'ideal, ja que es mesura per sota del portamostres, i donat que el sistema d'escalfament és una làmpada infraroja, la diferència de temperatura real de la superfície del monòlit (un material tèrmicament aïllant) amb la temperatura mesurada pot ser molt elevada.

S'ha millorat el disseny de l'experiment, en termes d'assegurar un bon escalfament del catalitzador i mesurar els espectres XPS immediatament després de la reacció, en aquest cas a baixa pressió i a la mateixa cambra d'anàlisi (veure annex 8.3).

ANÀLISI XPS DE LA MOSTRA AER-CoSi(L) DESPRÉS DE REACCIÓ A BAIXA PRESSIÓ:

En aquest experiment la resistència que escalfarà la mostra s'ha muntat directament a l'interior dels canals del monòlit de cordierita recobert, el termoparell també s'ha ubicat en contacte amb la mostra. L'equip utilitzat disposa d'un sistema d'injecció de líquids i de gasos directament a la cambra d'anàlisi. La pressió durant les mesures de XPS ha estat de l'ordre de 10^{-8} mbar.

En primer lloc s'ha netejat la superfície de la mostra escalfant-la a 200 °C durant 2 hores, per tal d'eliminar les espècies adsorbides a la superfície (aigua, etanol, diòxid de carboni, etc). Seguidament s'ha mesurat l'espectre de la mostra AER-CoSi(L). L'espectre d'alta resolució obtingut en la regió del Co 2p es mostra a la figura 5.6.2. Aquest espectre és molt semblant al mesurat prèviament en l'experiment anterior.

S'ha injectat una solució d'etanol i aigua de relació molar 1:3 mantenint la mostra a 300 °C durant 1 hora, la pressió de la cambra ha estat de $4,5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Aquesta temperatura és anterior a l'activació del catalitzador, i per tant, resulta lògic que l'espectre en la regió del Co 2p és equivalent a l'obtingut abans de reacció. El pic $2p_{3/2}$ del Co 2p apareix a 781,5 eV. La separació del doblet del Co 2p és de 16,0 eV i la distància entre el pic principal i el seu satèl·lit és de 6,1 eV amb una relació d'àrees pic principal a satèl·lit de 1,4. Aquests valors no coincideixen a la perfecció amb els mesurats prèviament, donat que es tracta d'equips i condicions experimentals diferents, tot i així segueixen mostrant una gran intensitat de satèl·lits i una separació de pics molt semblant a l'obtinguda prèviament, i per tant, corresponents al talc de Co.

Després de reaccionar per sobre de la temperatura d'activació, a 375 °C (figura 5.6.2.b), l'espectre canvia radicalment. S'observa l'aparició d'un nou doblet a menor energia d'enllaç, amb una banda Co $2p_{3/2}$ a 780,4 eV i una concentració del 53% (taula 5.6.3), corresponent al Co metàl·lic. Addicionalment al Co^0 s'observa també Co oxidat, que en aquest cas, no sembla ser únicament talc de Co, ja que la separació Co $2p_{3/2}$ a satèl·lit Co $2p_{3/2}$ és de 3,7 eV un valor molt inferior als 6,1 de la mostra reaccionada a

300 °C. També l'intensitat del satèl·lit a disminuït en comparació a la del pic principal, aquest fet sembla indicar o bé que part del Co oxidat no és Co^{2+} , o bé aquest no es troba totalment en forma de talc de Co, sino en forma de CoO .

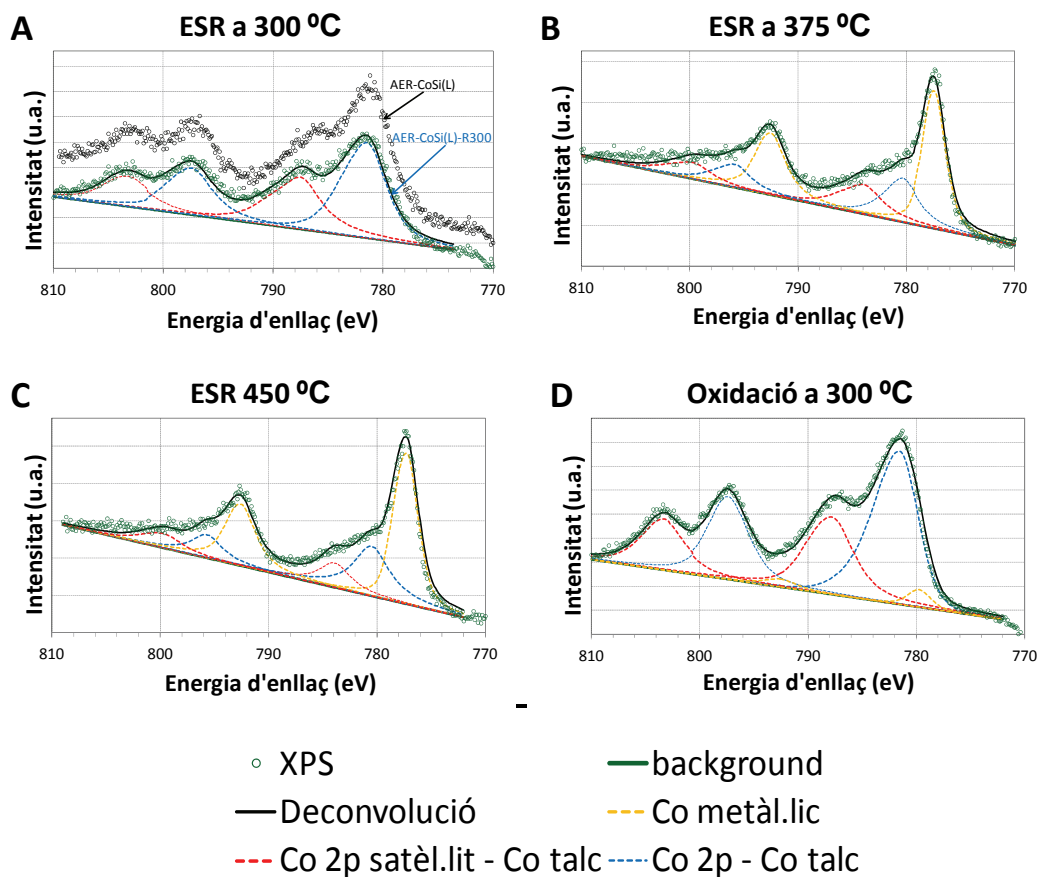


Figura 5.6.2. Espectres XPS d'altra resolució a la regió del Co 2p de la mostra AER-CoSi(L): abans de reacció i després de reacció a 300 °C (a), després de reacció a 375 °C (b), després de reacció a 450 °C (c) i després d'oxidació a 300 °C (d).

A major temperatura de reacció, 450 °C (figura 5.6.2.c), els resultats obtinguts són molt semblants als obtinguts a 375 °C, únicament augmenta lleugerament la concentració de Co^0 fins al 57%.

Finalment s'ha realitzat una oxidació amb O_2 pur a una pressió de $3 \cdot 10^{-5}$ mbar a 300 °C, per tal d'avaluar l'efecte reductor de l'alt buit sobre el Co. El resultat obtingut demostra un molt baix grau d'influència del buit en el grau de reducció del Co, de només un 6% (figura 5.6.2.c, taula 5.6.3). Cal esmentar que els paràmetres de desdoblament del Co 2p així com la distància entre el pic principal i el seu satèl·lit són de 16,0 eV i 6,3 eV respectivament, valors molt propers als observats abans de reacció, corresponents per tant al talc de Co.

Mostra	Banda	B.E. (eV)	%Co ²⁺	%Co ⁰
AER-CoSi(L) R300	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	781,5	100	0
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	787,6		
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	797,5		
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	803,5		
AER-CoSi(L) R375	Co 2p _{3/2} (Co(0))	777,5	47	53
	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	780,4		
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	784,1		
	Co 2p _{1/2} (Co(0))	792,6		
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	796,0		
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	800,2		
AER-CoSi(L) R450	Co 2p _{3/2} (Co(0))	777,3	43	57
	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	780,6		
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	784,1		
	Co 2p _{1/2} (Co(0))	792,6		
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	795,9		
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	800,0		
AER-CoSi(L) OXI 300	Co 2p _{3/2} (Co(0))	779,8	94	6
	Co 2p _{3/2} (Co(II) talc)	781,6		
	Co 2p _{3/2} (Co(II) sat.)	787,9		
	Co 2p _{1/2} (Co(0))	972,8		
	Co 2p _{1/2} (Co(II) talc)	797,6		
	Co 2p _{1/2} (Co(II) sat.)	803,6		

Taula 5.6.3. Taula d'àrees i posicions de l'espectre de Co 2p de la mostra AER-CoSi(L) abans i després de reacció o oxidació a diferents temperatures (figura 5.6.2).

5.7. Resum de la caracterització després de reacció

Es pot concloure que el talc de Co es redueix parcialment durant la reacció de ESR a partir de la temperatura d'activació mesurada al capítol 4. La caracterització de la mostra després de reacció demostra la presència de Co^0 , observat mitjançant DRX, mesures magnètiques i XPS in situ. Després de reacció es segueixen observant partícules de talc de Co així com Co metàl·lic.

D'altra banda la reducció parcial del Co del talc de Co, conjuntament amb la presència d'aigua a temperatura elevada (per sobre de la temperatura d'activació) produeix en el talc una disminució de la mida de les partícules (longitud i amplitud), segons les observacions realitzades amb FTIR, SEM i TEM. Aquest procés de deslaminació i ruptura millora la seva activitat catalítica ja que incrementa la superfície de talc de Co exposada. Aquest fet s'exposa esquemàticament a la figura 5.7.1.

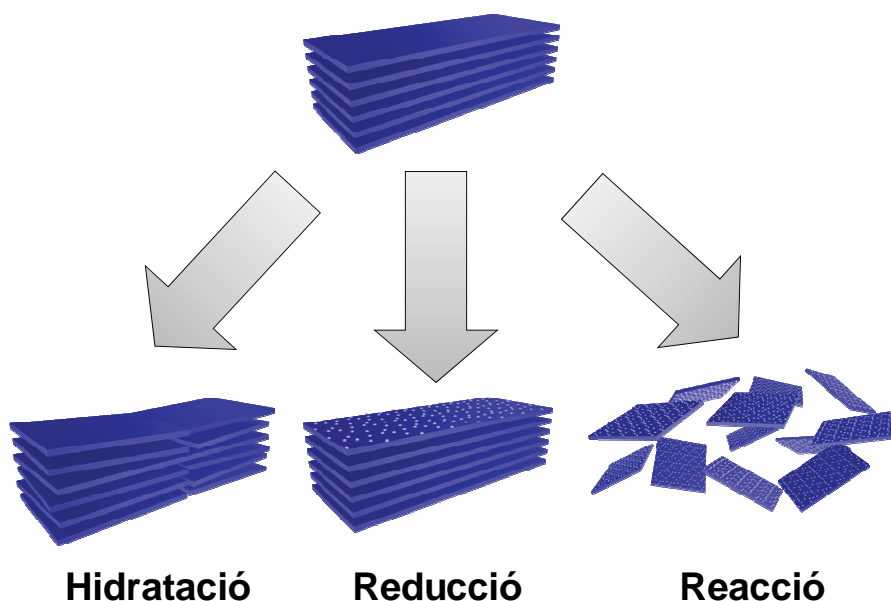


Figura 5.7.1. Esquema de l'evolució del talc de Co sota diferents tractaments, d'esquerra a dreta: hidratació, reducció i reacció.

El paper de l'aerogel és clau, no només dispersa el talc de Co de manera eficient, sinó que el fixa al recobriment, impedit que la deslaminació i trencament de les partícules de talc de Co suposi una pèrdua de fase activa, que sí succeeix en els talcs de Co preparats amb síntesi hidrotermal (sèries HT). Addicionalment, l'aerogel proporciona una molt bona transferència de massa als centres actius del catalitzador, millorant les seves propietats catalítiques.

5.8. Bibliografia

- [1] *PDF-2*, fitxa 21-0871.
- [2] *PDF-2*, fitxa 15-0806.
- [3] *PDF-2*, fitxa 65-3103.
- [4] *PDF-2*, fitxa 29-0506.
- [5] *PDF-2*, fitxa 15-0865.
- [6] Bruce, L.A., et al. "Hydrothermal synthesis and characterization of Cobalt clays". *Clays and Clay Minerals*, 34 (1986) 25-36.
- [7] Klopogge, J.T. et al. "Low temperature synthesis of cobalt clays" *J. Materials Science Letters*, 21 (2002) 931-933.
- [8] Al-Oweini, R., et al. "Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)_4 and $\text{R}^+\text{Si(OR)}_3$ precursors". *Journal of Molecular Structure*, 919 (2009) 140-145.
- [9] Ortega-Zarzosa, G., et al. "Cobalt Oxide/Silica Xerogels Powders: X-Ray Diffraction, Infrared and Visible Absorption Studies". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 24 (2002) 23-29.
- [10] Dutta, P., et al. "Characteristics of Cobalt Nanoneedles in 10% Co/Aerogel Fischer-Tropsch Catalyst". *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 5183-5186.
- [11] Dunn, P.C., et al. "Silica supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis". *Applied Catalysis A*, 275 (2005) 233-238.
- [12] Carta, D., et al. "Structural and Magnetic characterization of Co and Ni Silicate Hydroxides in Bulk and in Nanostructures within Silica Aerogels". *Chemistry of Materials*, 21/5 (2009) 945-953.

Capítol 6.

Reacció a pressió elevada

En aquest capítol s'avalua el comportament catalític a pressió elevada dels catalitzadors AER-CoSi i AER-CoFeSi en la reacció de ESR. Aquests catalitzadors han estat estudiats anteriorment al capítol 4 a pressió atmosfèrica, i s'han escollit pel seu millor comportament catalític en termes de conversió d'etanol i selectivitat envers la producció d'hidrogen.

En primer lloc s'ha estudiat el comportament catalític d'ambdós catalitzadors a pressió elevada en un sistema de reacció on l'alimentació s'injecta directament, és a dir sense diluir, sense utilitzar cap gas portador.

En segon lloc s'ha estudiat el comportament catalític del catalitzador AER-CoSi en un sistema de reacció portàtil (d'ara en endavant Reformador) a pressió elevada i amb alimentació per bomba de líquids on part de l'hidrogen ha estat separat de la resta dels productes utilitzant una membrana específica de Pd-Ag. S'ha avaluat el comportament del reformador a diferents valors de temperatura i pressió per a determinar les condicions òptimes d'operació.

Finalment, s'han comparat ambdós experiments per estudiar l'efecte de la separació de l'hidrogen en un reactor catalític de membrana així com la variació en el comportament dels catalitzadors amb la pressió i la concentració dels reactius (amb i sense gas portador).

6.1. Reacció a pressió sense membrana de separació d'hidrogen

S'han estudiat dos monòlits, de les sèries AER-CoSi i AER-CoFeSi en un rang de pressió de 2 a 8 atmosferes i un rang de temperatura de 325 °C a 400 °C.

DESCRIPCIÓ DEL SISTEMA DE REACCIÓ

El sistema de reacció utilitzat es mostra a la figura 6.1.1:

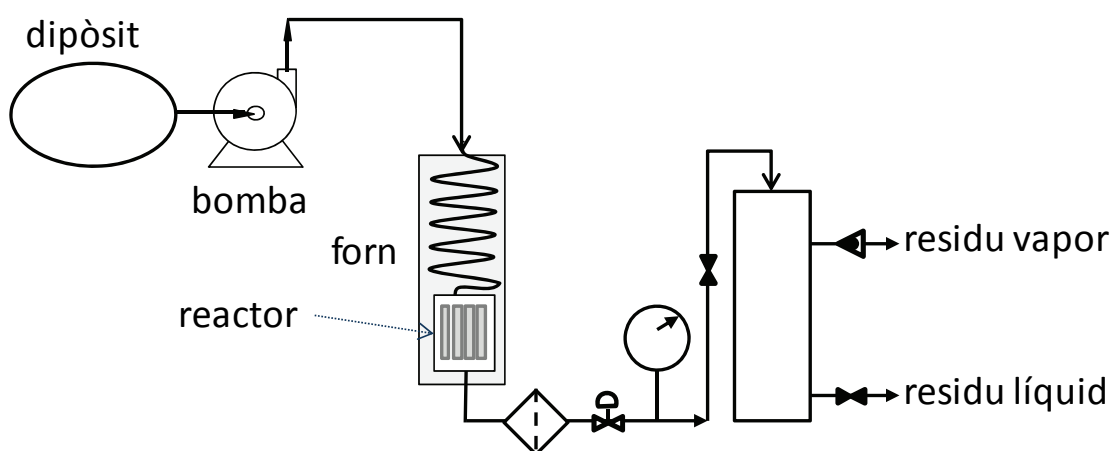


Figura 6.1.1. Sistema de reacció

S'ha injectat un flux de 0,075 ml/min de solució de EtOH:H₂O (1:6 molar, S/C=3) mitjançant una bomba de líquids de xeringa (Kent Scientific - model Genie Plus) a un tub de 1/8" (acer inoxidable, Swagelok®) escalfat amb una cinta calefactors per a obtenir un corrent gasós. Seguidament el flux d'alimentació s'ha fet circular a través de tubs de 1/8" (Swagelok®) fins connectar amb el reactor tubular (Swagelok®) on s'ha introduït prèviament el monòlit catalitzador entre dos fragments de llana de vidre (Merk), dins un forn ceràmic amb una precisió de $\pm 0,5$ °C (Carbolite® MTF R138/400 amb un controlador de temperatura Eurotherm 3216). El corrent de sortida s'ha canalitzat també utilitzant tubs de 1/8" (Swagelok®). La connexió de sortida ha estat connectada en primer lloc a un filtre, posteriorment a un manòmetre i a un regulador de pressió que s'ha ajustat fins obtenir els diferents valors de pressió a estudiar. Per últim el flux de productes ha circulat a través d'un condensador per finalment connectar amb un microcromatògraf de gasos (Agilent 3000A) on s'ha analitzat la fracció gasosa. En aquestes condicions la producció màxima teòrica d'hidrogen és d'aproximadament 60 ml/min.

Cal esmentar que la conversió no s'ha pogut calcular ja que el sistema no disposa d'un equip de mesura de la quantitat i composició de la fracció líquida que resta al condensador.

Reactiu	Nom	Fòrmula	Pes Molecular (g/mol)	Puresa	Fabricant
EtOH	etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	>99,8%	Panreac
H ₂ O	aigua	H ₂ O	18,01	>99,9%	Millipore

Catalitzador	Pes total (g)	Pes aerogel (g)
AER-CoSi(L)	2,805	0,476
AER-CoFeSi	2,772	0,175

Taula 6.1.1. Reactius i catalitzadors utilitzats durant els tests catalítics.

Cal esmentar que les mostres han rebut un tractament previ a la reacció a pressió per tal d'activar el catalitzador. El tractament previ realitzat és idèntic al primer cicle anteriorment descrit per als catalitzadors estudiats a pressió atmosfèrica i s'ha realitzat en el mateix sistema de reacció i amb la mateixa alimentació descrita al capítol 4. Les condicions del tractament tèrmic utilitzat es mostren a continuació:

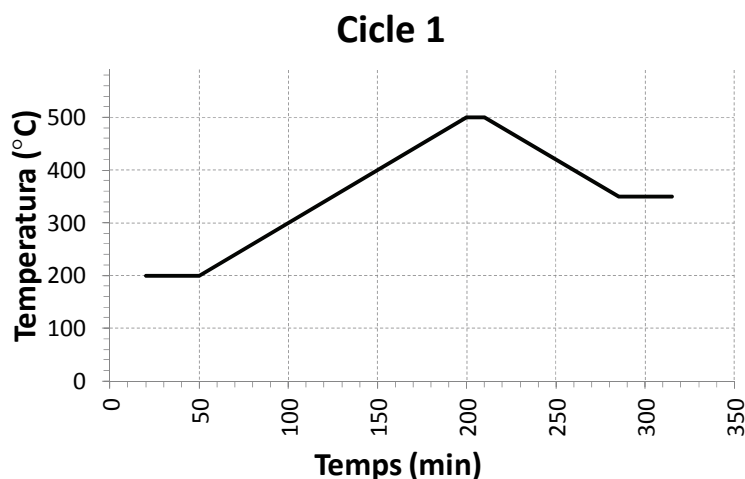


Figura 6.1.2. Evolució de la temperatura amb el temps per al cicle d'activació dels catalitzadors AER-CoSi i AER-CoFeSi.

CICLE	SECTOR	ml/min	T _i (°C)	T _f (°C)	°C/min	t (min)
1	0	0	25	200	-	-
	1	0	200	200	0	10
	2	25	200	500	2	150
	3	25	500	500	0	10
	4	25	500	350	-2	75
	5	25	350	350	0	10
	6	0	350	25	-	-

Taula 6.1.2. Tractament tèrmic realitzat per al cicle d'activació dels catalitzadors AER-CoSi i AER-CoFeSi (alimentació diluïda amb N₂ com a gas portador).

ESTUDI DEL CATALITZADOR AER-CoSi

El comportament catalític de la mostra AER-CoSi(V) s'ha estudiat durant un cicle tèrmic de 200-400-325 °C. En primer lloc s'ha escalfat la mostra sota gas inert (nitrogen) fins a 200°C, un cop estabilitzada la temperatura s'ha connectat el sistema d'injecció al reactor. Seguidament s'ha escalfat la mostra a pressió atmosfèrica fins a 400 °C, i posteriorment s'ha augmentat la pressió al sistema fins a la pressió màxima possible assolida pel sistema de reacció (7,5 atm). Després s'ha estudiat l'evolució del catalitzador a pressió màxima disminuint la temperatura fins a 325 °C en passos de 25 °C. Finalment la mostra s'ha refredat fins a 200 °C i s'ha disminuït gradualment la pressió fins a pressió atmosfèrica, moment en que s'ha connectat de nou al corrent de gas inert (nitrogen) fins assolir temperatura ambient. La següent taula resumeix les condicions de l'estudi que s'ha realitzat:

CICLE	SECTOR	ALIMENTACIÓ	T(°C)	P(atm)	t (min)
2	0	N ₂	25 a 200	1	-
	1	N ₂	200	1	15
	2	injecció	200 a 400	1	60
	3	injecció	400	1	25
	4	injecció	400	2	25
	5	injecció	400	4	50
	6	injecció	400	6	50
	7	injecció	400	7,5	50
	8	injecció	375	7,5	50
	9	injecció	350	7,5	50
	10	injecció	325	7,5	50
	11	injecció	325 a 200	1	25
	12	N ₂	200 a 25	1	-

Taula 6.1.3. Tractament tèrmic realitzat per a la mostra AER-CoSi a diferents pressions i temperatures (alimentació directa dels reactius, sense gas portador).

Es pot dividir l'estudi en dues parts, en una primera part la temperatura es manté constant a 400 °C i s'estudia l'efecte de la pressió que va augmentant des de 1 atm fins a 7,5 atm. En una segona part la pressió és manté constant a 7,5 atm i el que s'estudia és l'efecte de la temperatura que disminueix gradualment des de 400 °C fins a 325 °C. A cada temperatura i pressió s'ha mesurat durant un interval mínim de 30 minuts per a comprovar l'estabilitat del catalitzador i demostrar que el sistema està treballant en estat estacionari (equilibri).

a) Efecte de la pressió:

L'evolució de la selectivitat (de la fracció gasosa) a diferents pressions i 400 °C es mostra a la figura 6.1.3:

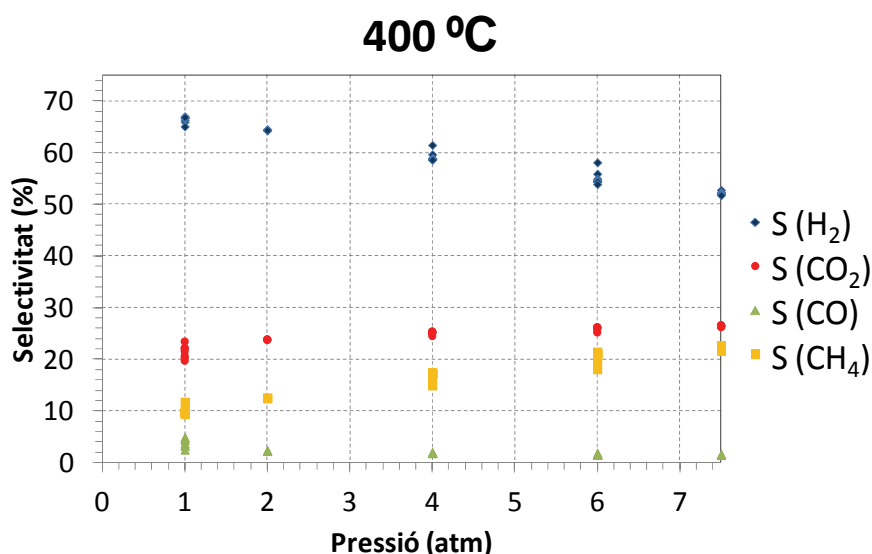


Figura 6.1.3. Variació de la selectivitat a diferents pressions a 400 °C per a la mostra AER-CoSi (a conversió total).

La proporció de productes de la ESR (H₂ i CO₂) ha disminuït gradualment en augmentar la pressió; mentre que a pressió atmosfèrica s'ha mesurat una selectivitat envers la ESR del 86%, a 7,5 atm aquest valor ha disminuït fins al 79%. De totes les reaccions que tenen lloc, la ESR és la que major quantitat de productes gasosos genera, per tant segons el principi de Le Châtelier, en augmentar la pressió d'un sistema en equilibri aquest evolucionarà desplaçant els equilibris cap a una menor formació de productes en fase gas, tal i com s'ha observat.

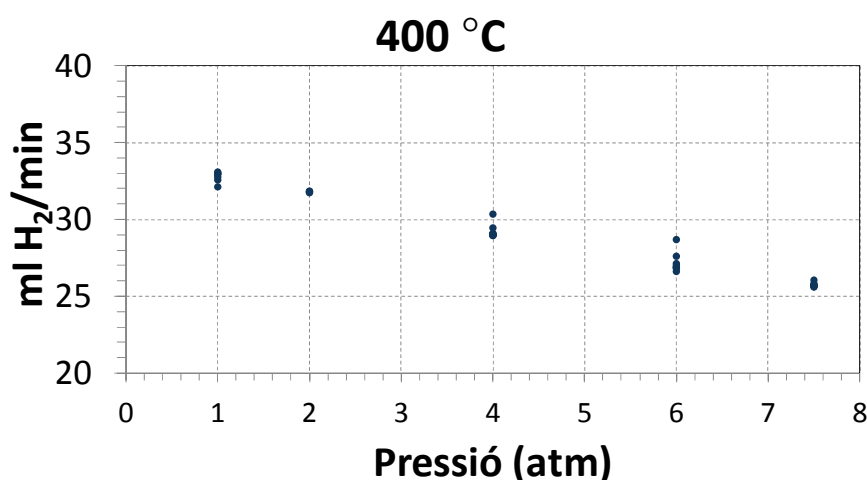


Figura 6.1.4. Variació de la producció d'hidrogen a diferents pressions a 400 °C per a la mostra AER-CoSi.

A la figura 6.1.4 es mostra l'evolució de la producció d'H₂ amb la pressió a 400 °C, s'observa una disminució de la producció d'hidrogen que és causada per la davallada en la selectivitat envers la ESR.

b) Efecte de la temperatura a pressió elevada:

La variació de la selectivitat dels principals productes analitzats (fracció gasosa) a diferents temperatures i a 7,5 atm de pressió es mostra a la figura 6.1.5.

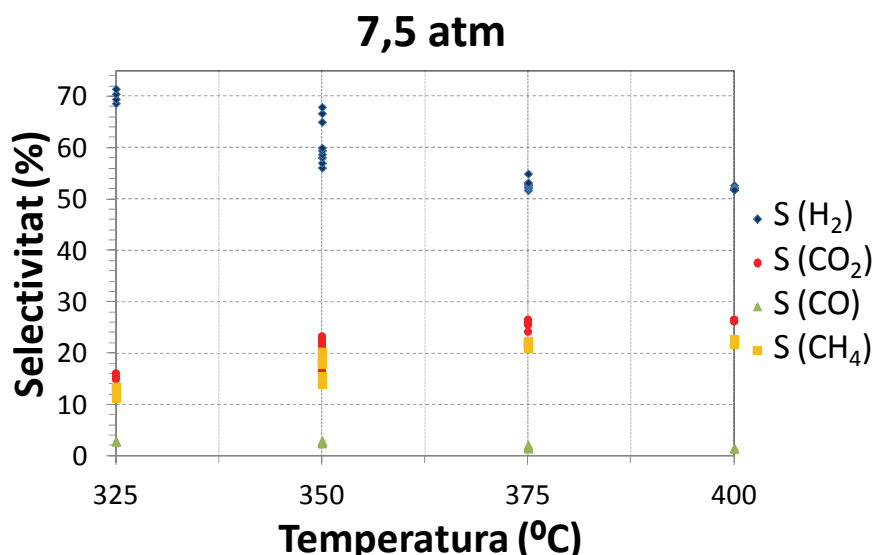


Figura 6.1.5. Variació de la Selectivitat a diferents temperatures a 7,5 atm per a la mostra AER-CoSi.

S'observa que entre 375 i 400 °C no hi ha gairebé diferència en termes de selectivitat, però a partir de 350 °C la tendència canvia en termes de selectivitat.

La producció d'hidrogen ha disminuït a mesura que augmenta la temperatura, tal i com s'observa a la figura 6.1.6:

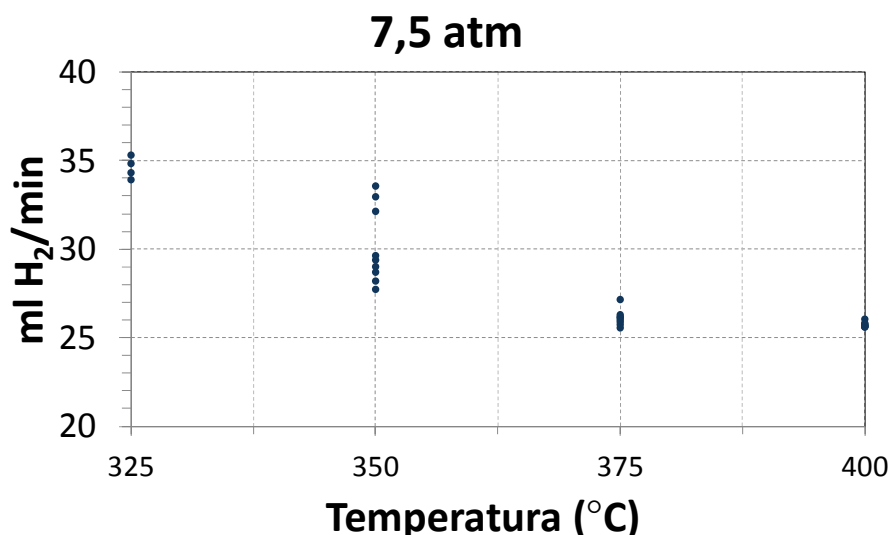


Figura 6.1.6. Variació de la producció d'hidrogen a diferents temperatures a 7,5 atm per a la mostra AER-CoSi.

ESTUDI DEL CATALITZADOR AER-CoFeSi

El comportament catalític de la mostra AER-CoFeSi(V) s'ha estudiat seguint el mateix procediment que la mostra AER-CoSi. En primer lloc s'ha mantingut una temperatura constant de 400 °C i s'ha augmentat la pressió des de 1 atm fins a 7 atm i posteriorment s'ha refredat el sistema isobàricament fins assolir 325 °C.

CICLE	SECTOR	ALIMENTACIÓ	T(°C)	P(atm)	t (min)
2	0	N ₂	25 a 200	1	-
	1	N ₂	200	1	15
	2	injecció	200 a 400	1	60
	3	injecció	400	1	25
	4	injecció	400	2	30
	5	injecció	400	4	30
	6	injecció	400	7	30
	7	injecció	375	7	30
	8	injecció	350	7	30
	9	injecció	325	7	30
	10	injecció	325 a 200	1	25
	11	N ₂	200 a 25	1	-

Taula 6.1.4. Tractament tèrmic realitzat per a la mostra AER-CoFeSi a diferents pressions i temperatures (alimentació directa dels reactius, sense gas portador).

a) Efecte de la pressió:

L'evolució de la selectivitat d'H₂ a 400 °C mostra una tendència semblant a la que s'ha observat a la mostra anàloga sense Fe (figura 6.1.7).

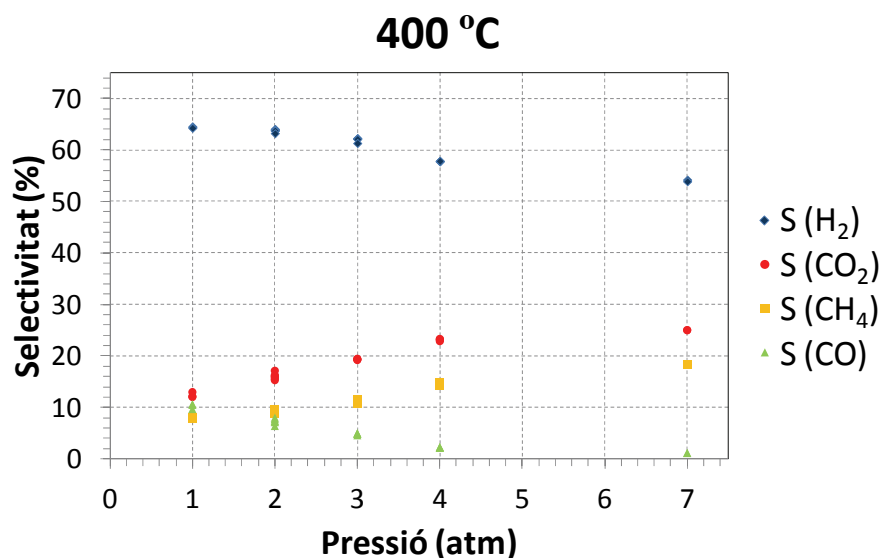


Figura 6.1.7. Variació de la selectivitat a diferents pressions a 400 °C per a la mostra AER-CoFeSi.

La selectivitat del CH₄ i CO₂ augmenta amb l'augment de la pressió, fenomen que també es dona en absència de Fe al catalitzador. Paral·lelament la selectivitat de CO disminueix en augmentar la pressió efecte associat a la presència de Fe al catalitzador.

La producció d'hidrogen s'ha vist atenuada degut tant a la selectivitat com a la conversió, mantenint-se per sota del 50% respecte del valor màxim teòric en tot el rang de pressió estudiat a 400 °C, tal i com es pot observar a la figura 6.1.8:

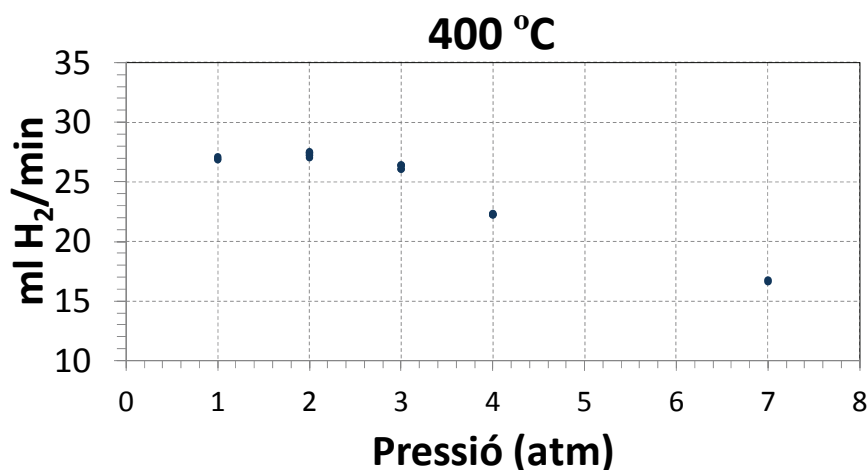


Figura 6.1.8. Variació de la producció d'hidrogen a diferents pressions a 400 °C per a la mostra AER-CoFeSi.

b) Efecte de la temperatura a pressió elevada:

La variació de la selectivitat per a la mostra AER-CoFeSi envers la temperatura a 7 atm es mostra a la figura 6.1.9. S'observa una disminució en la selectivitat d' H_2 a la fracció gasosa, mentre que el CH_4 i CO_2 augmenten i el CO es manté gairebé constant.

D'altra banda si observem la producció d' H_2 , aquesta augmenta en augmentar la temperatura a pressió constant (figura 6.1.10), mantenint-se semblant entre 375 °C i 400 °C. A temperatures inferiors s'observa una reducció del 61% de l'hidrogen generat en baixar de 375 a 325 °C.

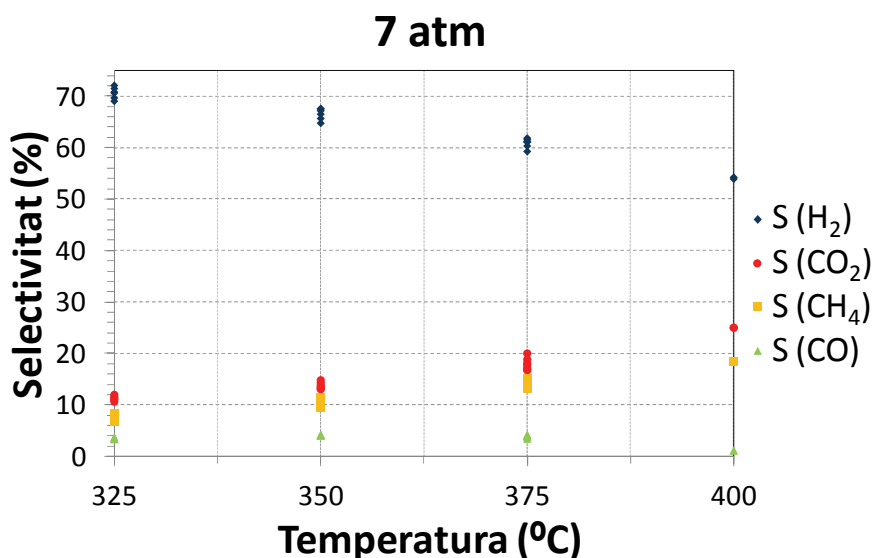


Figura 6.1.9. Variació de la Selectivitat a diferents temperatures a 7,5 atm per a la mostra AER-CoFeSi.

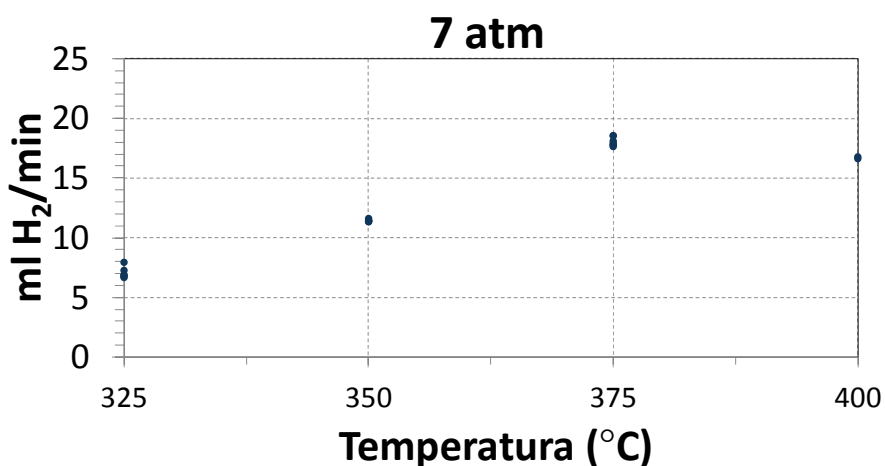


Figura 6.1.10. Variació de la producció d'Hidrogen a diferents temperatures a 7 atm per a la mostra AER-CoSi.

COMPARATIVA: EFECTE DE L'ADDICIÓ DE Fe

Les condicions de reacció utilitzades han mostrat un comportament molt diferent entre els dos catalitzadors. En aquest cas, la quantitat dels reactius ha estat molt més elevada de la usada al capítol 4, això ha produït que en el catalitzador AER-CoFeSi probablement s'han saturat els centres actius en una major mesura que en el catalitzador AER-CoSi, degut a la gran diferència de recobriment d'aerogel entre els dos.

Al final dels experiments s'ha observat una major quantitat de carboni dipositat en el catalitzador AER-CoFeSi (0,33g) en comparació amb el catalitzador de AER-CoSi (0,18g). La deposició de carboni també es considera responsable del pitjor comportament catalític de la mostra AER-CoFeSi.

6.2. Reacció a pressió amb membrana de separació d'hidrogen. Reactor de membrana catalítica

Un dels tipus de piles de combustible més utilitzat en aplicacions portàtils són les piles tipus PEMFC (piles de combustible amb membrana de bescanvi de protons). Les piles PEMFC requereixen un corrent d'alimentació lliure de CO, degut a que aquest enverina el catalitzador de la pila (Pt). Per tant, és necessari estudiar el comportament del catalitzador en condicions que permetin l'aplicació d'un mètode per eliminar o separar el CO del corrent de sortida del reactor.

En aquest cas, s'ha optat per la separació del CO de l'hidrogen amb una membrana catalítica de Pd-Ag. Existeixen altres mètodes per a realitzar l'eliminació del CO com l'oxidació preferencial (CO-PROX), però s'ha decidit estudiar la separació d'hidrogen amb membrana donat el bon comportament del catalitzador a pressions elevades i la simplicitat d'aquests sistemes [1-2]. D'altra banda, la separació de part de l'hidrogen generat al reactor ha de millorar el rendiment del catalitzador ja que es desplaçarà l'equilibri de la ESR.

DISSENY DEL REFORMADOR

Existeixen gran varietat de sistemes de reactor amb membrana [3-4]. S'ha utilitzat un sistema portàtil de generació d'hidrogen dissenyat i fabricat per Reb Research & Consulting. Un esquema de l'equip es mostra a la figura 6.2.1:

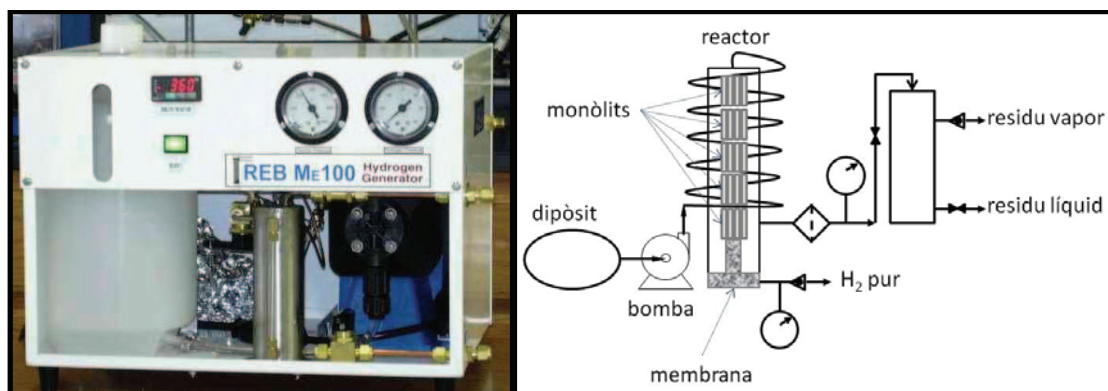


Figura 6.2.1. Sistema de reacció a pressió elevada amb membrana de separació d'hidrogen (reformador).

El dipòsit del reformador s'ha omplert amb una mescla d'etanol i aigua. El contingut del tanc d'alimentació ha estat bombejat cap al reactor a través

de tubs d'acer inoxidable de 1/8", la mescla d'alimentació s'ha escalfat fins a assolir l'evaporació total abans d'entrar al reactor. La temperatura del reactor s'ha controlat en tot moment amb un termoparell, així com les pressions de sortida de la fracció d'hidrogen pur i de la fracció residual (que conté una part de l'hidrogen que no s'ha pogut separar així com la resta de subproductes de la reacció). La membrana de separació de l'hidrogen que s'ha utilitzat té 76 mm d'alçada amb un diàmetre de 1/8" i un àrea total de 7,1cm².

La fracció d'hidrogen pur s'ha quantificat amb un mesurador de flux Bronkhorst EL-FLOW. La fracció residual s'ha conduït a través d'un saturador on s'ha dividit en una part líquida (que conté els subproductes condensables, com l'acetaldehid i l'acetona) i una part gasosa (que conté l'hidrogen no separat, metà, diòxid de carboni i monòxid de carboni). La part gasosa del corrent residual s'ha analitzat amb microcromatografia de gasos (Agilent 3000A) i s'ha mesurat el flux amb un mesurador de bombolla. També s'ha controlat el volum de líquid present al saturador.

RESULTATS

Per a l'estudi de l'efecte de la membrana de separació d'hidrogen s'ha utilitzat la sèrie AER-CoSi(L). S'han introduït al reactor 5 monòlits (10, 11, 12, 14 i 15) amb recobriments entre el 10,9% i el 16,5% en massa, un contingut total d'aerogel de CoSi de 1,918 g i un volum aproximat de 22 ml en total (10 cm d'alçada i 1,7 cm de diàmetre).

Els 5 monòlits han estat prèviament activats individualment. L'activació s'ha realitzat en les mateixes condicions descrites anteriorment per als tests en reacció a pressió atmosfèrica (subcapítol 4.1) però duent a terme dos cicles consecutius, seguint el tractament tèrmic que es descriu a la figura 6.2.2 i a la taula 6.2.1:

CICLE	SECTOR	ml/min	T _i (°C)	T _f (°C)	°C/min	t (min)	temps
1	0	0	25	200	-	-	5
	1	0	200	200	0	10	15
	2	25	200	500	2	150	165
	3	25	500	500	0	10	175
	4	25	500	350	-2	75	250
	5	25	350	350	0	10	260
	6	25	350	500	2	75	335
	7	25	500	500	0	10	345
	8	25	500	400	-2	50	395
	9	25	400	400	0	10	405
	10*	0	400	100	-5	60	465

Taula 6.2.1. Tractament tèrmic d'activació realitzat als monòlits AER-CoSi(L) previ al seu ús en el reformador.

** Durant el sector 10 s'ha canviat l'alimentació a només nitrogen gas. Els sectors 0 i 1 s'han realitzat en contacte amb l'aire (reactor amb alimentació/sortida oberta a*

l'ambient). Un cop assolits els 100 °C després del sector 10 s'ha conservat el monòlit a l'aire.

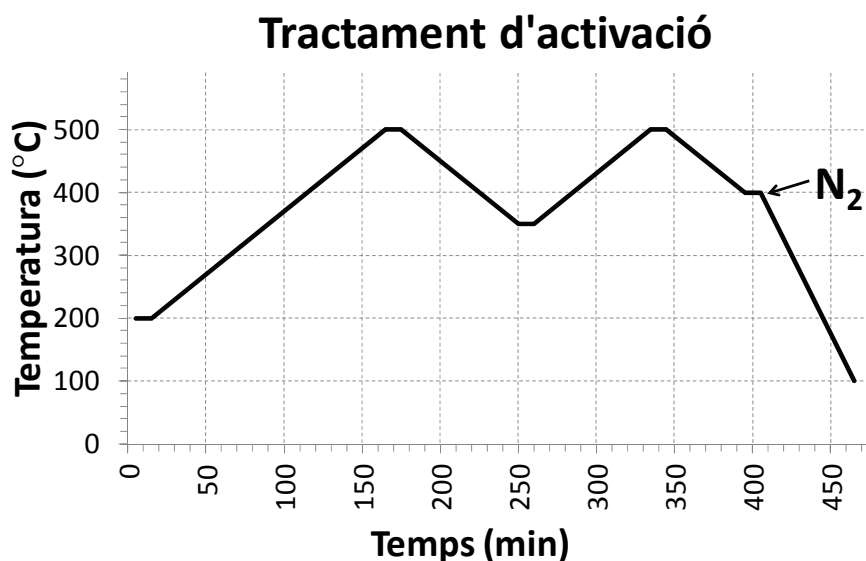


Figura 6.2.2. Tractament tèrmic d'activació realitzat als monòlits AER-CoSi(L) previ al seu ús en el reformador.

La mescla d'etanol i aigua utilitzada s'ha preparat amb una relació molar 1:6 ($S/C=3$). El cabal d'alimentació de la bomba de líquids s'ha mantingut a 0,39 ml/min durant tot l'experiment (aproximadament 5 vegades l'alimentació dels experiments descrits a l'apartat 6.1), per tant idealment es poden generar uns 0,014 mols H_2 /min, és a dir, uns 319,1 ml H_2 /min.

Durant el **primer experiment** realitzat al reformador s'ha mantingut la pressió constant, entre 8,5 i 9,0 atm, mentre que la temperatura s'ha variat entre 300 i 400 °C. A cada temperatura s'ha esperat a assolir estat estacionari i s'han mesurat tots els cabals de sortida i s'han determinat les concentracions del corrent gasós residual.

La variació de la selectivitat envers els productes (només corrent gasós), es mostra a la figura 6.2.3.

No s'ha observat formació d'altres productes com etilè o acetaldehid. A mesura que la temperatura augmenta la selectivitat d'hidrogen augmenta progressivament, fins a un 60,8%, gràcies a l'augment de la reformació amb vapor de metà, que disminueix a mesura que la temperatura augmenta. D'altra banda la producció de CO augmenta també a mesura que s'augmenta la temperatura tot disminuint la quantitat de CO_2 , a causa de la reacció de desplaçament del vapor d'aigua (WGS). En aquestes condicions el flux d'hidrogen pur generat a estat gairebé constant, entre 30 i 32 ml/min i la conversió d'etanol ha estat sempre per sobre del 80%.

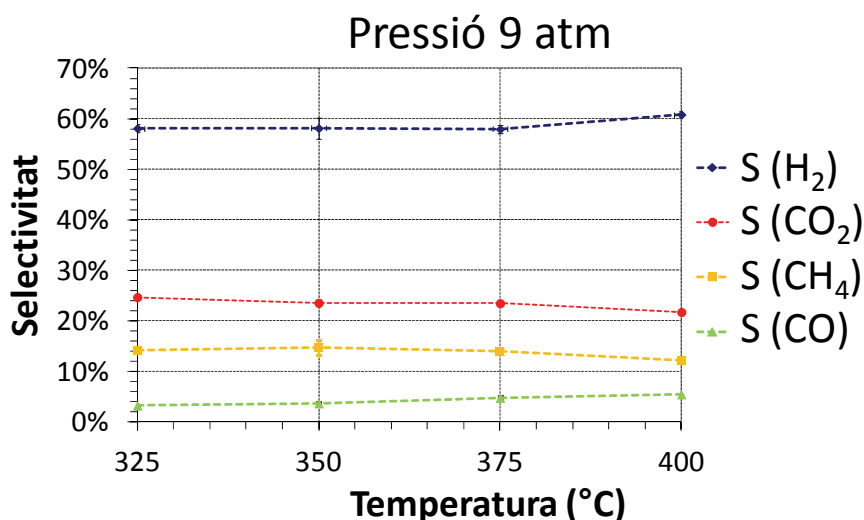


Figura 6.2.3. Selectivitat d'H₂, CO₂, CH₄ i CO envers la temperatura obtinguda al reformador a 9 atm de pressió.

En un **segon experiment**, s'ha mantingut la temperatura a 400 °C mentre s'ha variat la pressió entre 7 i 12 atm per avaluar l'efecte de la pressió a temperatura constant.

A la figura 6.2.4 es mostra la variació de la selectivitat envers els productes obtinguts al corrent gasós:

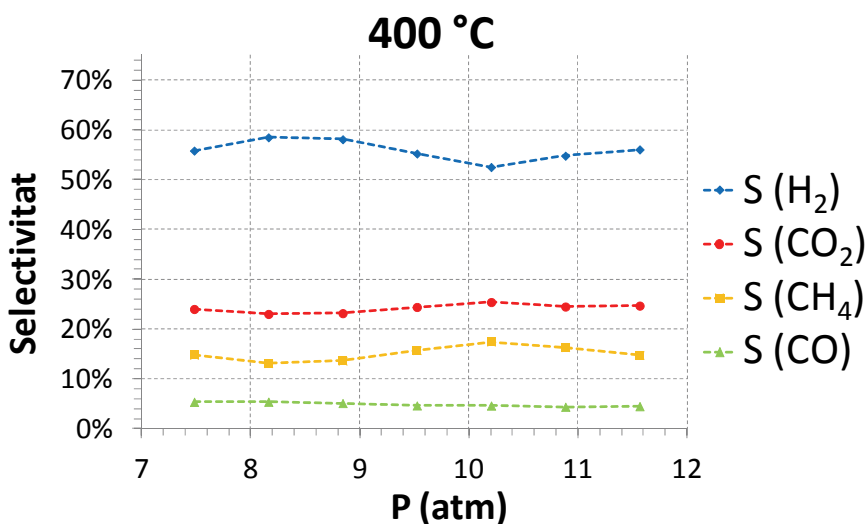


Figura 6.2.4. Selectivitat d'H₂, CO₂, CH₄ i CO envers la pressió obtinguda al reformador a 400 °C de pressió.

L'augment de la pressió mantenint la temperatura a 400 °C no ha variat la selectivitat envers el CO o el CO₂, per tant no ha afectat notablement a l'equilibri de la reacció de WGS. La selectivitat d'H₂ a disminuït simultàniament a un augment de la selectivitat de CH₄, ja que l'augment de

la pressió desplaça l'equilibri de la reformació catalítica amb vapor del metà cap als reactius.

En aquestes condicions el flux total d'hidrogen generat ha variat entre 119,6 ml/min (a 7,5 atm) i 70,7 ml/min (a 11,6 atm) tal i com es mostra a la figura 6.2.5:

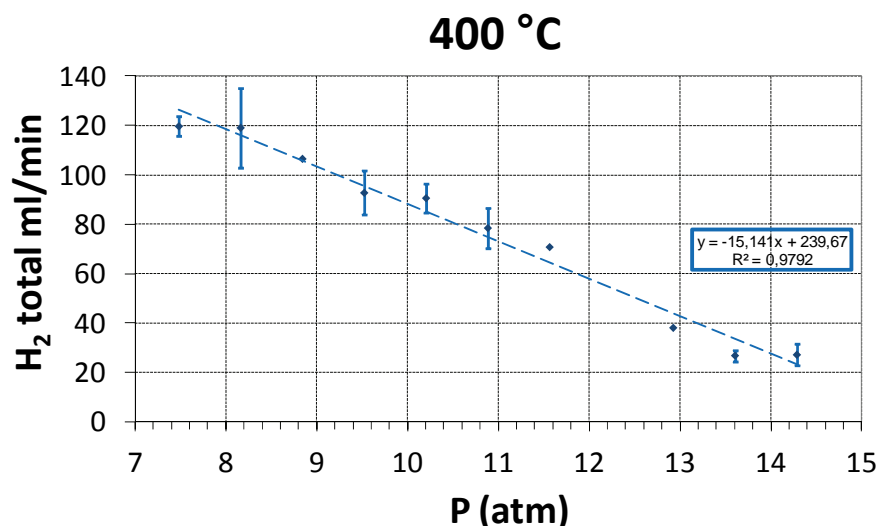


Figura 6.2.5. Producció d'H₂ envers la pressió obtinguda al reformador a 400 °C.

La variació en la producció d'H₂ total es deu tant a la selectivitat com a la conversió d'etanol que disminueix de 100% a 7,5 atm a 18,6% a 14,3 atm.

Finalment, en un **tercer experiment** s'ha estudiat la velocitat de la resposta del catalitzador en variar diferents paràmetres del reactor. S'ha estudiat la variació de la producció d'hidrogen pur en augmentar un 10% el flux de la mescla introduïda al reactor a 400 °C i 7,5 atm, el resultat s'observa a la figura 6.2.6:

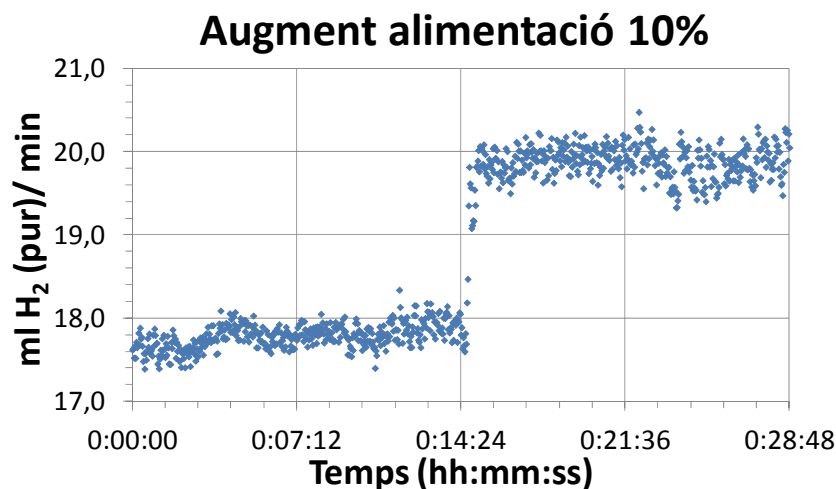


Figura 6.2.6. Producció d'H₂ durant un increment del cabal injectat del 10% al reformador a 400 °C i 7,5 atm.

La resposta del catalitzador es molt ràpida, gairebé immediata (2-3s), així l'equip és vàlid per a aplicacions portàtils on la ràpida resposta és fonamental.

ESTUDI DE L'EFICIÈNCIA DE LA MEMBRANA

L'eficiència de la membrana es calcula dividint el flux d' H_2 pur separat per la mateixa envers l' H_2 generat (total).

Durant l'estudi a pressió constant (8,5-9,0 atm), el flux d'hidrogen pur separat través de la membrana es va mantenir constant a 30-32 ml/min, el que indica, tal i com es mostra a la figura 6.2.7, que la temperatura no és un paràmetre gaire important en l'eficiència de la membrana:

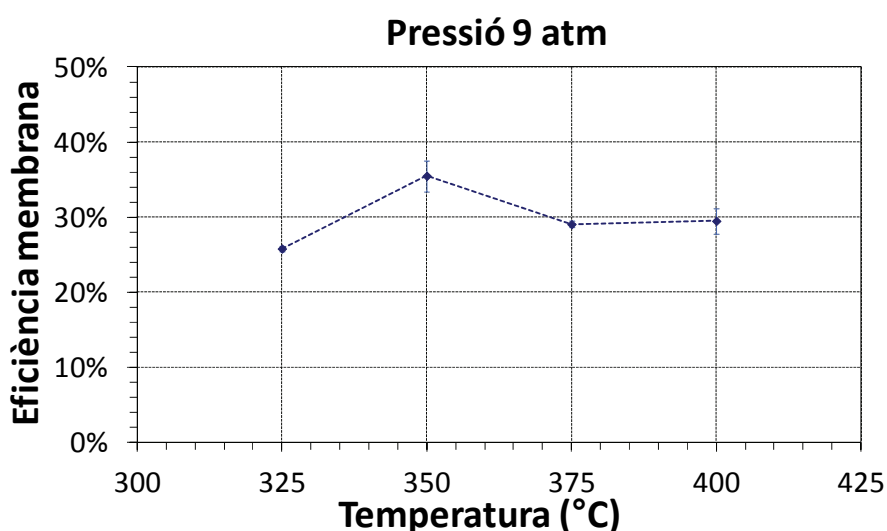


Figura 6.2.7. Eficiència de la membrana de separació d' H_2 del reformador a diferents temperatures a pressió constant de 9 atm.

D'altra banda, la variació de la pressió a 400 °C sí ha demostrat ser un factor influent en l'eficiència de la membrana. El percentatge d' H_2 pur amb respecte de la producció total d' H_2 ha assolit un 79,7% a 14,3 atm (figura 6.2.8).

Per contra, l'augment de la pressió no suposa necessàriament un augment de la quantitat d' H_2 pur obtingut, ja que s'ha de tenir en compte d'una banda la producció total d' H_2 i d'altra banda l'eficiència de la membrana, tal i com s'ha observat a la figura 6.2.5. A la figura 6.2.9 es mostra la producció d' H_2 pur a 400 °C en variar la pressió, el punt òptim a aquesta temperatura està a 9 atm on s'han assolit 40 ml H_2 (pur)/min.

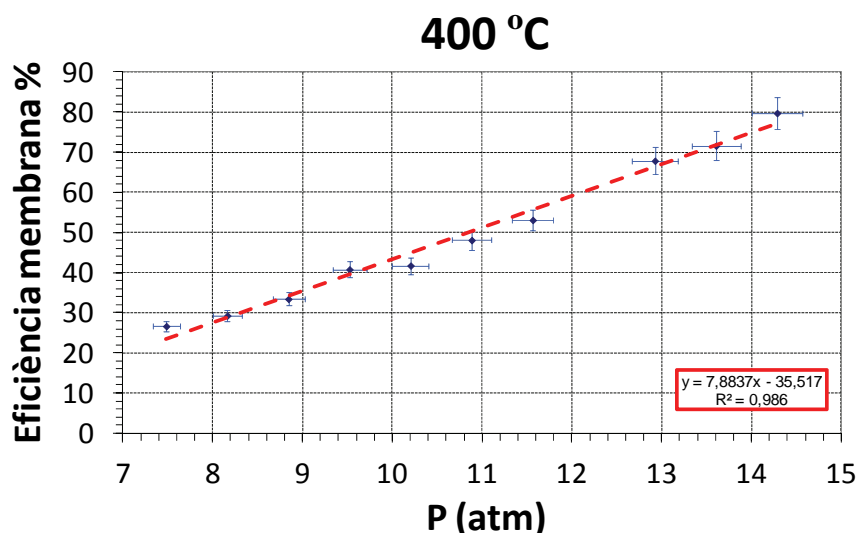


Figura 6.2.8. Eficiència de la membrana de separació d' H_2 del reformador a diferents pressions a temperatura constant de 400 °C.

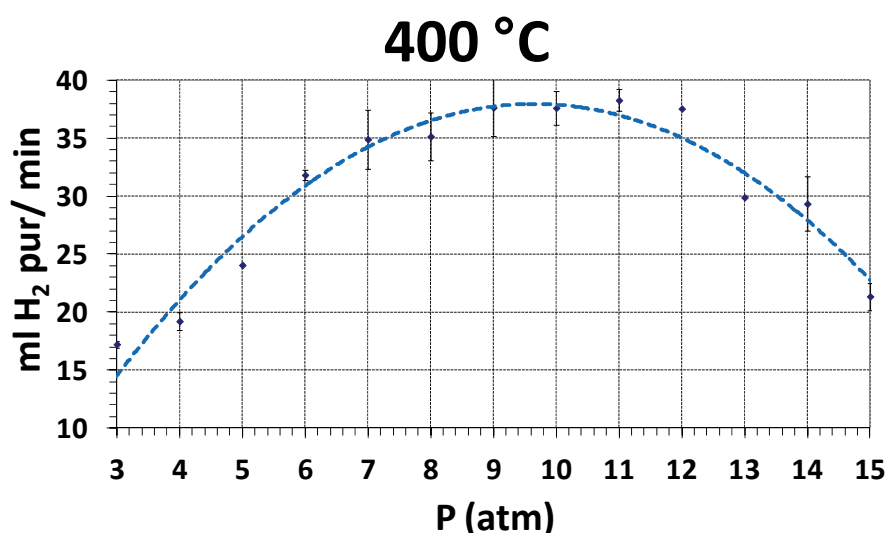


Figura 6.2.9. Cabal d' H_2 pur separat per la membrana del reformador a diferents pressions a temperatura constant de 400 °C.

BALANÇ D'ENERGIA

Per tal que el reformador sigui un sistema portàtil, és necessari comprovar que el balanç energètic es favorable. La reacció de reformació amb vapor de l'etanol és una reacció endotèrmica i requereix energia, així com l'escalfament de la mescla líquida fins a la temperatura de reacció, però d'altra banda, l'aprofitament del calor de combustió del corrent gasós residual pot permetre compensar el balanç energètic [5].

Els càlculs s'han realitzat en les condicions considerades òptimes pel que fa a generació d' hidrògen pur, és a dir, a 9-10 atmosferes de pressió i 400 °C.

A la figura 6.2.10, es mostra un esquema de les diferents etapes de consum energètic (vermell) i de producció d'energia (blau) per al Reformador portàtil:

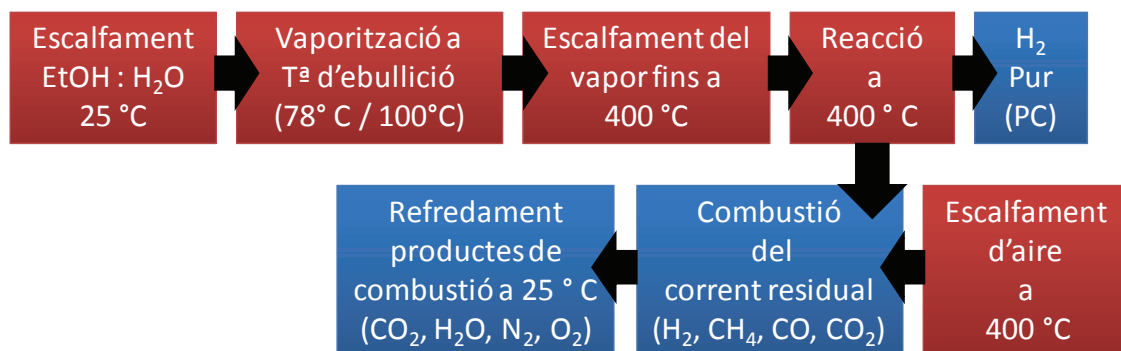


Figura 6.2.10. Balanç d'energia del reformador a 9-10 atm de pressió i 400 °C.

El resultat del càlcul de les energies de cadascuna de les diferents etapes, a partir de les dades termodinàmiques estàndard, es mostra a continuació:

Etapa	Energia etapa J/min ideals	Rendiment etapa	Energia etapa J/min reals
Escalfament bioetanol	71,88		71,88
Evaporació bioetanol	509,34		509,34
Escalfament vapor bioetanol	268,36		268,36
Reacció a 400 °C	153,22		153,22
Combustió residus a 400 °C + escalfament aire a 400 °C	-1126,79	70,00%	-788,75
Refredament productes combustió fins 200 °C	-452,41	50,00%	-226,21
		Total procés	-12,16

Taula 6.2.2. Balanç d'energia del reformador a 9-10 atm de pressió i 400 °C.

El procés es gairebé autotèrmic (lleugerament exotèrmic) i per tant en aquestes condicions és una opció viable com a alimentació d'un dispositiu portàtil, només es necessitarà energia per a encendre el sistema i un aïllament tèrmic adequat, posteriorment pot funcionar de forma autònoma.

6.3. Estudi de l'efecte de la membrana catalítica

L'utilització de la membrana no només permet obtenir un corrent d'H₂ pur (lliure de CO) per al seu ús, per exemple, en una pila de combustible tipus PEM, sino que millora la resposta del catalitzador en termes de conversió i selectivitat envers la ESR. Aquest fenomen s'ha observat també amb altres catalitzadors [6].

EFFECTE DE LA TEMPERATURA

En els capítols precedents s'han estudiat catalitzadors de composició AER-CoSi en condicions d'alimentació equivalents, de manera que es poden comparar els valors de producció total d'hidrogen a 7,5-8,0 atmosferes, contrastant així la influència de la membrana de Pd-Ag.

L'efecte sobre la conversió d'etanol i la selectivitat envers la temperatura a pressió 7,5-9,0 atm es mostra a la figura 6.3.1:

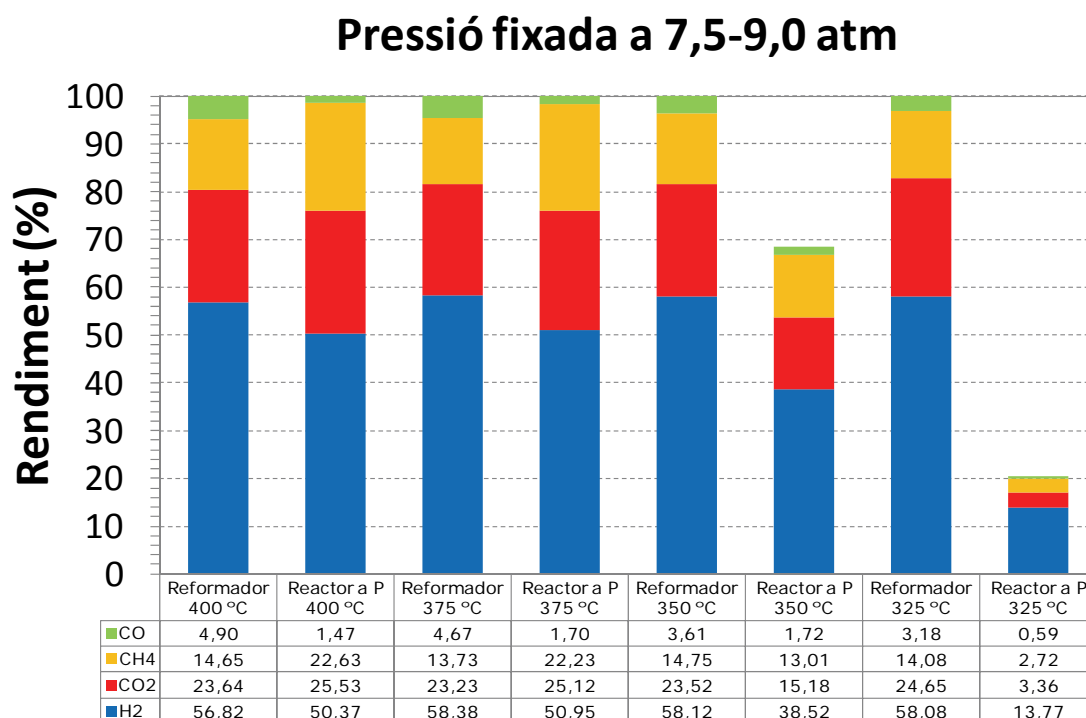


Figura 6.3.1. Yield d'H₂, CO₂, CH₄ i CO entre 325 i 400 °C i 7,5-9,0 atm amb (Reformador) i sense membrana (Reactor a P) per a la separació de l'H₂.

*Conversió d'etanol estimada a partir del balanç de carboni de la fracció en fase gas.

S'observa com el rendiment de l'hidrogen és més gran en el reactor de membrana respecte al reactor sense membrana. Això es deu al desplaçament de la reacció d'ESR per efecte de la membrana.

A pressió constant, l'efecte de la membrana també augmenta la selectivitat cap a la generació d'hidrogen a l'hora que disminueix la selectivitat cap a metà, això es degut a que s'afavoreix la reformació catalítica del metà en extreure l'hidrogen del reformador.

EFFECTE DE LA PRESSIÓ

Els intervals de pressió en les quals s'ha treballat amb i sense membrana només coincideixen a 7,5 atm. Però tot i així a la figura 6.3.2 es pot observar l'evolució entre 1 i 7,5 atm per al reactor a pressió i entre 7,5 atm i 14,3 atm per al sistema reformador.

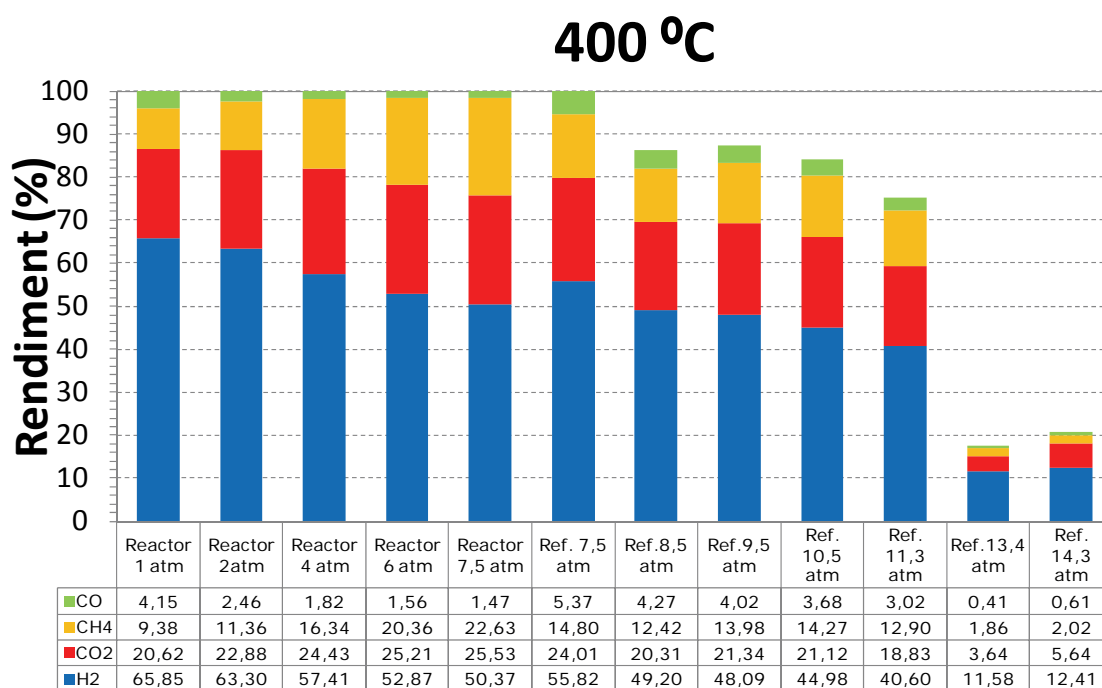


Figura 6.3.2. Yield d'H₂, CO₂, CH₄ i CO a 400 °C i entre 1 i 14,3 atm amb i sense membrana per a la separació de l'H₂.

L'augment de la pressió a 400°C en el reactor sense membrana suposa una disminució del yield d'H₂, tot mantenint la conversió total d'etanol, al mateix temps que augmenten els yields de CO₂ i CH₄, per tant està disminuint la reformació del metà mentre que l'equilibri WGS es desplaça cap a la formació de diòxid de carboni.

L'utilització de la membrana per a separar l'hidrogen a temperatura constant i a pressió de 7,5 atm augmenta el rendiment d'H₂ ja que pel principi de Le Chatelier els equilibris de les reaccions es desplaçaran cap a

una major producció d'hidrogen si aquest és extret específicament del reactor. L'augment de la pressió disminueix dràsticament la conversió d'etanol en valors per sobre de 11,3 atm; és en aquest punt on el desplaçament de l'equilibri de la ESR en sentit contrari per l'increment de la pressió (cap a una menor conversió d'etanol) és un factor més important que la menor concentració d'H₂ al reactor, tot i que és a valors elevats de pressió on més eficaç s'ha mostrat la membrana.

6.4. Bibliografia

[1] Basile, A. "Hydrogen Production Using Pd-based Membrane Reactors for Fuel Cells". *Topics in Catalysis*, 51 (2008) 107-122.

[2] Mendes, D., et al. "Integrated analysis of a membrane-based process for hydrogen production from ethanol steam reforming". *Catalysis Today*, 156 (2010) 107-117.

[3] Tosti, S., Et al. "Design and process study of Pd membrane reactors". *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5098-5105.

[4] Burkhanov, G.S., et al. "Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures". *Platinum Metals Review*, 55 (2011) 3-12.

[5] Montané, D., et al. "Thermodynamic analysis of fuel processors based on catalytic-wall reactors and membrane systems for ethanol steam reforming". *Chemical Engineering Journal*, 175 (2011) 519-533.

[6] Espinal, R., et al. "Durable ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor at moderate temperature over cobalt hydrotalcite". *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 10902-10910.

Capítol 7.

Conclusions

- ⇒ S'ha dissenyat i optimitzat un mètode eficaç per a recobrir monòlits de cordierita amb aerogel de Co-Si mitjançant assecat supercrític. El recobriment obtingut és total, homogeni i ben adherit al substrat.
- ⇒ L'aerogel de Co-Si conté nanopartícules de talc de Co disperses en una matriu d'aerogel de SiO₂. S'han preparat també monòlits recoberts amb talc de Co mitjançant síntesi hidrotermal, així com monòlits amb aerogel de Co amb altres additius (Fe i K).
- ⇒ S'han provat els monòlits catalítics en la reformació d'etanol amb vapor d'aigua. Durant la reacció el talc de Co es redueix parcialment a Co⁰, tal i com s'ha demostrat mitjançant mesures de XPS in situ, magnetisme i DRX. Els catalitzadors amb talc de Co, dispersats o no en aerogel, no necessiten cap tractament previ a la reacció.
- ⇒ Els monòlits amb talc de Co dispersat en aerogel han mostrat una activació del catalitzador molt ràpida, en un rang de temperatura de només 8 °C entre el 10% i el 90% de conversió. Els catalitzadors amb talc de Co, sense aerogel, presenten activacions més graduals, de 30 °C entre el 10% i el 90% de conversió.
- ⇒ Els monòlits amb talc de Co dispersat en aerogel mostren una conversió d'etanol superior al 90% a només 312 °C. Aquest fet es deu a l'acció combinada de la fase activa, el talc de Co, i l'excel·lent transferència de massa de l'aerogel que la dispersa. Els monòlits amb talc sense aerogel necessiten 384 °C (72 °C més que l'aerogel de CoSi) per assolir el 90% de conversió d'etanol. El catalitzador amb talc de Co dispersat en aerogel manté la conversió total d'etanol en refredar-se fins a 300 °C, mentre que el catalitzadors sense aerogel perden la conversió total a 320 °C.
- ⇒ En condicions de reacció el talc de Co es deslaminava i fractura per l'acció combinada de l'aigua i de la segregació de Co⁰, fet observat mitjançant SEM, TEM i FTIR. A les mostres de talc de Co sense aerogel s'ha observat una pèrdua progressiva del recobriment en condicions de reacció degut a aquesta fenomen, mentre que a les

mostres de talc de Co amb aerogel les partícules de talc resten fixades a l'aerogel i no s'observa pèrdua del recobriment catalític.

- ⇒ Els monòlits amb talc de Co dispersat en aerogel presenten a 400 °C una selectivitat envers la reacció de reformació d'etanol amb vapor d'aigua de fins el 93,4% en experiments de llarga durada. Els talcs sense aerogel superen aquest valor, arribant a un 96,4% a la mateixa temperatura.
- ⇒ L'addició de Fe a la mostra de talc de Co dispersat en aerogel millora la selectivitat del catalitzador, assolint una selectivitat envers la reacció de reformació d'etanol amb vapor d'aigua de fins el 95,8% amb només un 3,3% de selectivitat envers el CO. La mostra de talc de Co dopat amb Fe dispersat en aerogel s'ha desactivat durant experiments de llarga durada, mentre que la mostra de talc de Co dispersat en aerogel no ha mostrat cap signe de desactivació. No obstant això, totes les mostres presenten dipòsits carbonosos després de cicles de reacció de llarga durada.
- ⇒ Els monòlits amb talc de Co i talc de Co dopat amb Fe dispersats en aerogels es mostren actius en condicions de pressió elevada i alimentació real no diluïda (líquid pur vaporitzat). El catalitzador amb talc de Co dispersat en aerogel presenta conversió total d'etanol a 7,5 atm, $W/F=0.11 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{ml}^{-1}$ i 400 °C, amb una selectivitat envers la reacció de reformació d'etanol amb vapor d'aigua del 79%. El catalitzador.
- ⇒ La separació de l'hidrogen generat a alta pressió mitjançant una membrana metàl·lica (reactor catalític de membrana) millora la selectivitat envers la reacció de reformació d'etanol amb vapor d'aigua, que passa del 75,9% al 80,5 % a 400 °C i pressió d'entre 7,5 i 9 atm. L'acció de la membrana per a separar l'hidrogen del corrent de sortida també millora la conversió d'etanol, que es manté total fins a 325 °C (a 7,5-9,0 atm), mentre que en absència de la membrana de separació la conversió d'etanol és incompleta a temperatures entre 375 °C i 350 °C.
- ⇒ Els monòlits amb talc de Co dispersat en aerogel presenten unes propietats catalítiques adients per a ser utilitzats en la generació d' H_2 a partir d'etanol i aigua en aplicacions mòbils gràcies a la seva ràpida activació degut a l'excel·lent transferència de massa induïda per l'aerogel i a la no necessitat d'una activació prèvia. En cas d'utilitzar els monòlits en un reactor catalític de membrana la puresa de l'hidrogen obtingut és suficient com per alimentar directament una pila de combustible de tipus PEM.

Annexos

8.1. Annex 1: Càlcul de les propietats catalítiques

ESPECTROMETRIA DE MASSES

Aquesta tècnica s'ha utilitzat per a analitzar l'evolució de la conversió de l'etanol durant els tests catalítics. L'equip utilitzat ha estat un espectròmetre MKS Cirrus, que s'ha programat per enregistrar aproximadament cada 5 s un rang de masses de 1 a 60 uma.

Estudis previs:

S'ha realitzat una anàlisi individual de cada substància d'interès (reactius, productes, gasos portadors i possibles subproductes), per tal de conèixer la resposta de cadascun, és a dir, en quines masses es fragmenta l'ió molecular i en quina proporció. S'han realitzat dos tipus de muntatges per a l'anàlisi de líquids i de gasos.

Un esquema del muntatge realitzat per analitzar líquids es mostra a la figura 8.1.1:

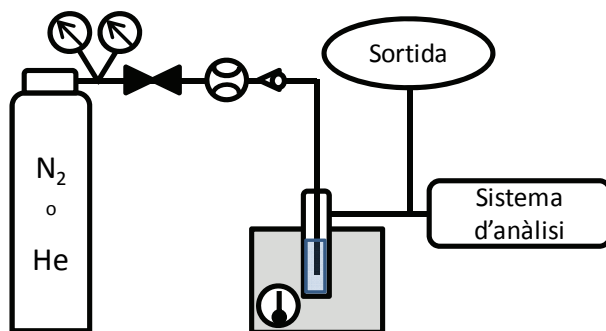


Figura 8.1.1. Esquema del muntatge realitzat per a estudiar la resposta de compostos líquids a l'espectròmetre de masses.

Un cabal conegut de gas portador (Heli) s'ha fet circular a través d'un líquid pur de la substància a estudiar. La sortida del saturador ha estat connectada al sistema d'anàlisi. Els compostos analitzats amb aquest sistema han estat: aigua, etanol, acetaldehid, acetona i àcid acètic. La concentració de cada substància al corrent analitzat s'ha calculat a través de la pressió de vapor corresponent.

També s'han analitzat en fase gas: hidrogen, nitrogen, heli, diòxid de carboni, monòxid de carboni, metà i oxigen. El muntatge realitzat es mostra a continuació:

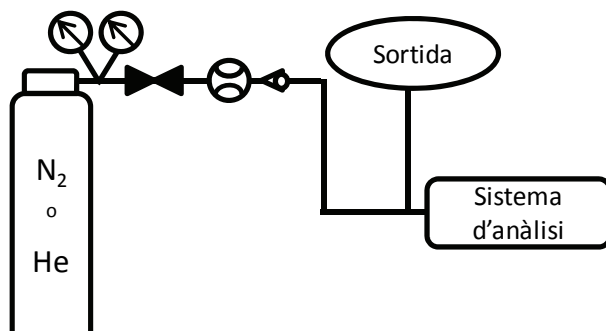


Figura 8.1.2. Esquema del muntatge realitzat per a estudiar la resposta de gasos a l'espectròmetre de masses.

L'hidrogen, metà, monòxid de carboni, nitrogen, oxigen i diòxid de carboni s'han mesurat utilitzant una bombona de calibració.

S'ha estimat el factor de resposta (FR) per a cada compost com a:

$$FR_{i(m)} = \frac{\text{Intensitat } M_i}{X_i}$$

X_i = fracció molar del compost i

M_i = massa de l'ió fragmentat o molecular de i

El factor de resposta permet analitzar la intensitat dels senyals que cada compost estudiat genera a l'espectròmetre de masses, normalitzada amb la fracció molar. A la figura 8.1.3 es mostren els factors de resposta calculats per a cada substància a estudiar:

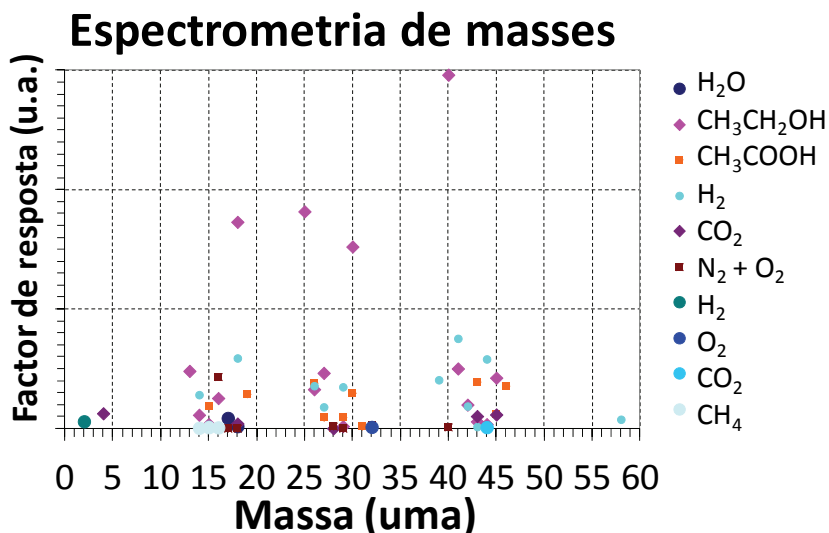


Figura 8.1.3. Factor de resposta en funció de la massa per a cada substància analitzada amb espectroscòpia de masses.

A partir dels resultats obtinguts s'ha escollit la senyal més adient per a realitzar els seguiment dels següents compostos:

Aigua: massa 17.

- Etanol: massa 31.
- Hidrogen: massa 2.
- Diòxid de carboni: massa 44.
- Metà: massa 16.
- Monòxid de carboni: massa 28*.
- Acetaldehid: massa 25.
- Acetona: massa 58.

*En el cas del CO, el senyal de la massa 28 s'ha corregit restant l'aportació estimada de l'acetaldehid i l'acetona

Càlcul de la conversió d'etanol:

Abans de cada test de reacció s'ha enregistrat durant 30 minuts el senyal corresponent al flux d'alimentació del reactor, és a dir, s'ha connectat directament la sortida del saturador a la sortida del reactor (figura 8.1.1).

Durant el test de reacció l'espectròmetre de masses s'ha connectat a la sortida del reactor (figura 4.1.1).

La conversió d'etanol (C) s'ha calculat directament a través del senyal de la massa 31, aplicant la fórmula:

$$C(\%) = \frac{I_{\text{EtOH}}(M31_{\text{base}}) - I_{\text{EtOH}}(M31_{\text{sortida}})}{I_{\text{EtOH}}(M31_{\text{base}})} \times 100$$

$I_{\text{EtOH}}(M31_{\text{base}})$ = senyal massa 31 del saturador

$I_{\text{EtOH}}(M31_{\text{base}})$ = senyal massa 31 sortida del reactor

S'ha reduït el gran volum de dades obtingut durant cada test catalític calculant la mitjana cada 30 s.

MICROCROMATOGRAFIA DE GASOS:

Aquesta tècnica s'ha utilitzat per a analitzar fonamentalment la selectivitat del catalitzador.

L'equip que s'ha utilitzat en aquesta tesi es un Agilent 3000A. Aquest cromatògraf consta de 3 columnes capil·lars diferents: MS 5Å, Plot U i Stabilwax. Els detectors del microcromatògraf són de tipus TCD (detectors de conductivitat tèrmica).

La concentració de cada compost ha estat calculada utilitzant el software de l'equip, que prèviament ha estat calibrat utilitzant els mateixos muntatges descrits anteriorment (figures 8.1.1 i 8.1.2).

8.2. XPS amb cambra de reacció

DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP:

El Centre de Recerca en Nanoenginyeria (CRNE) de la UPC disposa d'una plataforma d'ultra alt buit, que entre d'altres, conté una cambra amb un XPS. A la figura 8.2.1 es mostren unes fotografies de l'equip:

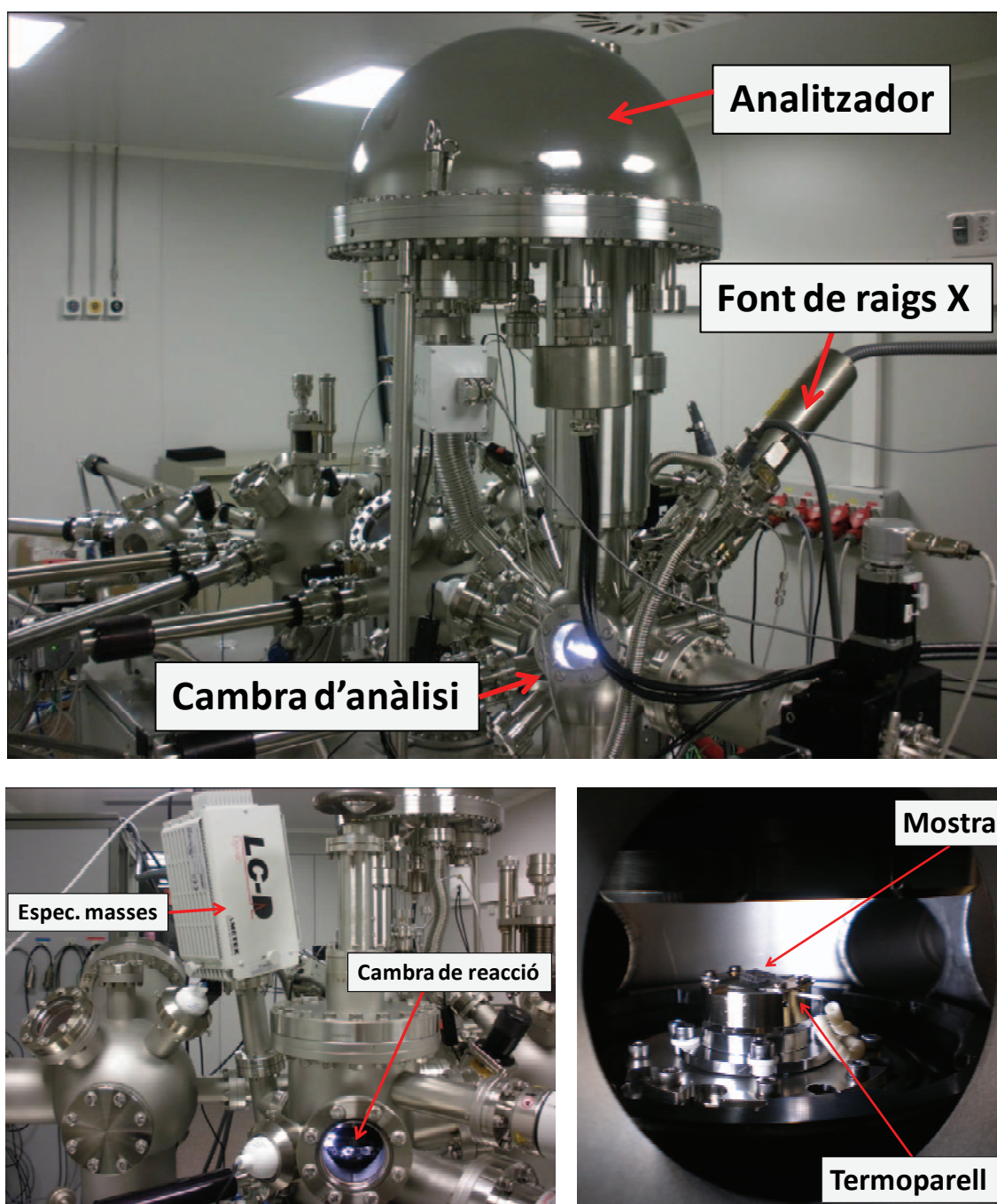


Figura 8.2.1. Imatges de la plataforma d'ultra alt buit de la UPC.

8.4. Annex 4. Publicacions associades a la tesi

Atenció

Podeu consultar les publicacions citades a continuació a la web de l'editor corresponent

M. Domínguez, E. Taboada, E. Molins, J. Llorca.

Co-SiO₂ aerogel-coated catalytic walls for the generation of hydrogen. *Catalysis Today* Vol. 138, #Issues 3–4, 2008, p.193–197. Selected papers from the EUROPACAT VIII Hydrogen Society Session, Turku, Finland, 26–31 August 2007.

Doi 10.1016/j.cattod.2008.05.027

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108002617>

M. Domínguez, E. Taboada, H. Idriss, E. Molins, J. Llorca.

Fast and efficient hydrogen generation catalyzed by cobalt talc nanolayers dispersed in silica aerogel. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 4875–4883

Doi: 10.1039/C0JM00184H

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2010/JM/c0jm00184h#!divAbstract>

M. Domínguez, G. Cristiano, E. Lopez, J. Llorca

Ethanol steam reforming over cobalt talc in a plate microreactor. *Chemical Engineering Journal* Volumes 176–177, 1 December 2011, p. 280–285. XIX 4 International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-19).

Doi 10.1016/j.cej.2011.03.087

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711004165>

M. Domínguez, E. Taboada, E. Molins, J. Llorca

Ethanol steam reforming at very low temperature over cobalt talc in a membrane reactor. *Catalysis Today* Vol. 193, # 1, 15 October 2012, p.101–106. Proceedings of the 10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors

Doi: 10.1016/j.cattod.2012.02.004

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586112000582>

Article

Co-Fe-Si Aerogel Catalytic Honeycombs for Low Temperature Ethanol Steam Reforming

Montserrat Domínguez ^{1,2}, Elena Taboada ¹, Elies Molins ³ and Jordi Llorca ^{1,2,*}

¹ Institute of Energy Technologies, Universitat Politècnica de Catalunya, Diagonal 647, Ed. ETSEIB, 08028 Barcelona, Spain; E-Mails: montserrat.dominguez.escalante@upc.edu (M.D.); elena.taboada@upc.edu (E.T.)

² Centre for Research in Nanoengineering, Universitat Politècnica de Catalunya, Pasqual i Vila 15, 08028 Barcelona, Spain

³ Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus de la UAB, 08193 Bellaterra, Spain; E-Mail: elies.molins@icmab.es

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: jordi.llerca@upc.edu; Tel.: +34-93-4011708; Fax: +34-93-4017149.

Received: 1 August 2012; in revised form: 6 September 2012 / Accepted: 7 September 2012 /

Published: 19 September 2012

Abstract: Cobalt talc doped with iron (Fe/Co~0.1) and dispersed in SiO₂ aerogel was prepared from silica alcogel impregnated with metal nitrates by supercritical drying. Catalytic honeycombs were prepared following the same procedure, with the alcogel synthesized directly over cordierite honeycomb pieces. The composite aerogel catalyst was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, focus ion beam, specific surface area and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalytic layer is about 8 µm thick and adheres well to the cordierite support. It is constituted of talc layers of about 1.5 µm × 300 nm × 50 nm which are well dispersed and anchored in a SiO₂ aerogel matrix with excellent mass-transfer properties. The catalyst was tested in the ethanol steam reforming reaction, aimed at producing hydrogen for on-board, on-demand applications at moderate temperature (573–673 K) and pressure (1–7 bar). Compared to non-promoted cobalt talc, the catalyst doped with iron produces less methane as byproduct, which can only be reformed at high temperature, thereby resulting in higher hydrogen yields. At 673 K and 2 bar, 1.04 NL_{H₂}·mL_{E_tOH(l)}^{−1}·min^{−1} are obtained at S/C = 3 and W/F = 390 g·min·mol_{E_tOH}^{−1}.

Keywords: hydrogen; aerogel; ethanol steam reforming; monolith; cobalt catalyst; iron catalyst

1. Introduction

The development of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) for the market of power sources for portable and mobile applications has moved researchers to investigate the development of small scale catalytic fuel reformers for on-site hydrogen generation from various liquid fuels as an alternative to direct hydrogen storage [1,2]. Among liquid fuels that are currently considered, ethanol is particularly appealing since it is a renewable source when obtained from biomass; it is easy to handle and distribute and it is readily available [3]. One of the most important drawbacks of current catalytic reformers is the lack of fast start up and rapid response to varying loads. In this context, aerogel-based catalysts may play a significant role since their mass transfer characteristics are excellent and offer new possibilities for conducting reforming reactions.

Many studies have been focused on ethanol steam reforming (ESR) using supported nickel, cobalt and noble metal catalysts aimed at generation of hydrogen [4–6] (Equation 1).

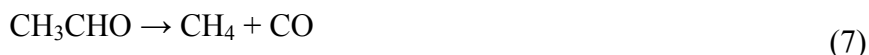


An efficient catalyst for hydrogen production from ethanol has to dissociate the C-C bond, maintain a low CO concentration and be stable under catalytic operation. A survey of the literature reveals that noble metal-based catalysts perform well for ESR [7–9]. They are stable and exhibit high activity, but only at high temperature (>800 K). The reason is that the reaction mechanism involves the decomposition of ethanol at moderate temperature into a mixture of hydrogen, carbon monoxide and methane (Equation 2), followed by the water gas shift reaction (WGS, Equation 3) and, finally, the steam reforming of methane at high temperature (Equation 4). The reaction mechanism over nickel-based catalysts follows the same steps as over noble metal-based catalysts; however, the particles of nickel species tend to sinter under ESR reaction conditions.



In contrast, cobalt-based catalysts can operate at a much lower temperature, typically at 673–823 K, since they do not yield methane as an intermediate species in the reaction mechanism, which can only be reformed at high temperature [10–38]. Over cobalt-based catalysts, ethanol is first dehydrogenated at low temperature into a mixture of hydrogen and acetaldehyde (Equation 5), and then acetaldehyde reacts with steam to yield mainly hydrogen and carbon oxides (Equation 6), which participate in the WGS (Equation 3), or decompose into carbon monoxide and methane (Equation 7):





Recently, we reported that cobalt talc ($\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$) in a SiO_2 aerogel host is an active and selective catalyst to carry out ESR even at a lower temperature [39,40]. At 623 K, a reformat composition of 68.7% H_2 , 23.2% CO_2 , 1.0% CO and 7.1% CH_4 is found at a steam-to-carbon ratio of $\text{S/C} = 1.5$ (stoichiometric ethanol-water mixture, Equation 1) and full ethanol conversion [39]. In addition, the catalyst exhibits fast start-up (few seconds) and a stable reformat composition is obtained, even after shut-down and exposure to air up to 613 K. High resolution transmission electron microscopy, X-ray diffraction, magnetic measurements and in situ X-ray photoelectron spectroscopy experiments [41] have revealed that cobalt talc undergoes delamination into individual nanolayers under reaction conditions that remain fixed in the aerogel host. Simultaneously, metal cobalt ensembles segregate at the surface of the nanolayers facilitating the redox pair $\text{Co}^0 \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$, thus offering a composite material with high surface area and reactivity, accounting for the outstanding catalytic behavior observed. This catalyst has been also tested in a catalytic membrane reactor for ESR with even faster response to varying loads [42].

On the other hand, it has been demonstrated that alloying cobalt with more electronegative elements such as Ni or Cu results in worse catalytic performance in terms of hydrogen yield, whereas alloying cobalt with the less electronegative elements Fe [22,43,44] and Mn [35,37] promotes the redox pair $\text{Co}^0 \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$, both in terms of a lower cobalt reduction temperature as well as a fast re-oxidation, which in turn results in a better catalytic stability. An important advantage of conducting the ESR at low temperature is that the WGS equilibrium favors the formation of hydrogen and CO_2 at the expense of CO and water (Equation 3), thus maximizing the production of H_2 and avoiding the requirement of additional WGS units at the reactor outlet. This condition considerably simplifies the fuel processor design, both in terms of number of catalytic stages required as well as heat transfer management. Also, the addition of Fe and Mn promoters hinders acetaldehyde decomposition (Equation 7) and less methane is formed as byproduct. In this work, we have extended our work on cobalt talc ($\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$) in SiO_2 aerogel host by studying the effect of Fe addition on the catalytic performance for ESR under practical conditions. To that end, we have tested honeycomb structures loaded with the aerogel catalyst under different operational conditions.

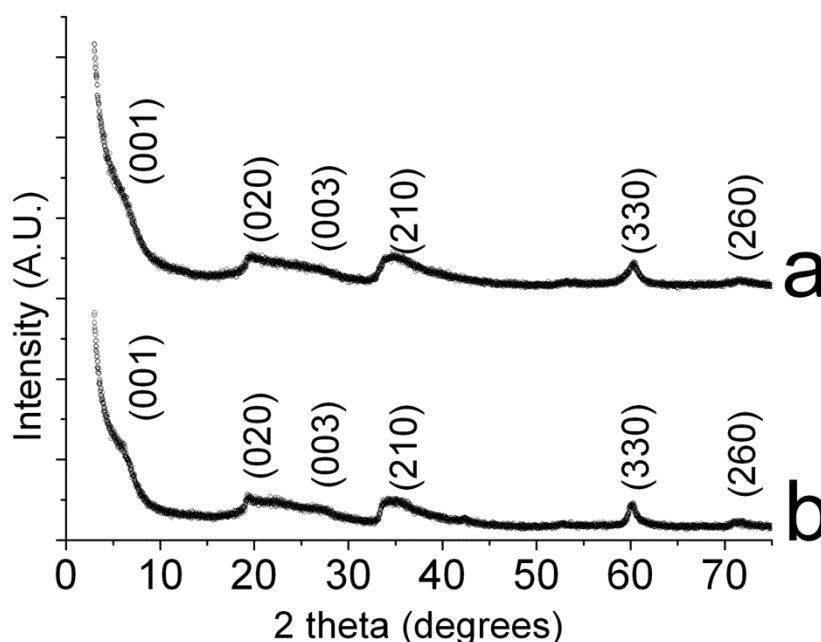
2. Results and Discussion

2.1. Catalysts Characterization

The surface area measured for both powdered catalysts is about $330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and the average Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore size is 9.2 nm. These values are characteristic of aerogel structures [41]. The XRD profile of the powdered *aer-CoFeSi* catalyst is shown in Figure 1, along with that of *aer-CoSi* [41] for comparison. Both profiles are similar and show diffraction peaks characteristic of the talc structure [45]. The talc structure corresponds to a layered metal silicate hydroxide, $(\text{Co,Fe})_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$, which is synthesized under supercritical drying between SiO_2 and the metal precursors [41]. The peak measured at low angles corresponds to the basal plane (001) of the layered

structure. This peak exhibits a very low intensity, which means that the number of layers in the talc crystallites is low, consistent with a good dispersion of the catalyst particles in the aerogel host. The atomic ratio Co:Fe:Si measured by X-ray fluorescence (XRF) is 0.31:0.04:1. The amount of metal added is similar to that observed in the sample without iron, Co:Si = 0.37:1 [39]. Taking into account the stoichiometry of the talc structure and the chemical analysis, the resulting catalyst is a composite material constituted of layered metal silicate hydroxide particles dispersed in an aerogel matrix. The amount of catalyst particles with respect to the aerogel is about 20% w/w.

Figure 1. X-ray diffraction (XRD) profiles of catalysts aer-CoFeSi (a) and aer-CoSi (b).



The characterization of the catalyst coatings onto the honeycomb structures was carried out by electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Figure 2 shows a picture of the cordierite honeycomb before and after deposition of the *aer-CoFeSi* catalyst. Figure 3 shows scanning electron microscopy (SEM) images recorded over individual channels of *aer-CoFeSi* and *aer-CoSi* catalytic honeycombs as well as of a cordierite channel before deposition. An excellent deposition of the catalysts is achieved, covering all the surface of the channels, including the interior of the wall pores. At high magnification, the particles of the talc structure are clearly observed which, according to the XRD results, exhibit a well-defined layered morphology. For both samples the morphology of the talc layers is similar and measures about $1.5 \mu\text{m} \times 300 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$. The catalytic particles are strongly anchored over the aerogel host. No weight loss is observed when the catalytic honeycombs are exposed to mechanical vibration stress tests up to 15 G and 100 Hz for 30 min (NTP conditions).

Figure 4 shows a SEM image corresponding to the *aer-CoFeSi* catalytic honeycomb recorded after a FIB cut perpendicular to the channel direction. In this way the thickness of the catalyst layer can be directly measured, which is about $8 \mu\text{m}$. Interestingly, several pores of the honeycomb structure are also visible and are coated with catalyst as well. The layered structure of the cobalt talc structure doped with iron is clearly visible within the catalytic layer along with the classical cluster-of-grape morphology of SiO_2 aerogel. The X-ray maps corresponding to the area enclosed within the square for

Co, Fe, Si and Al (K_{α} signals) are depicted also in Figure 4. Clearly, Co and Fe signals are located within the catalyst layer, both at the channel's surface and at the interior of honeycomb pores, where the Co signal is more intense, as expected from the catalyst formulation. Contrarily, the Al signal is restricted to the cordierite substrate and the Si signal exhibits contribution both from the cordierite support (more intense) and the catalyst. The Fe/Co atomic ratio of the catalyst layer obtained by energy dispersive X-ray analysis (EDX) is about 0.12, very close to the bulk value determined by XRF.

Figure 2. Images of the honeycomb structures (400 cpsi) used in this work (a) and loaded with the *aer-CoFeSi* catalyst (b).

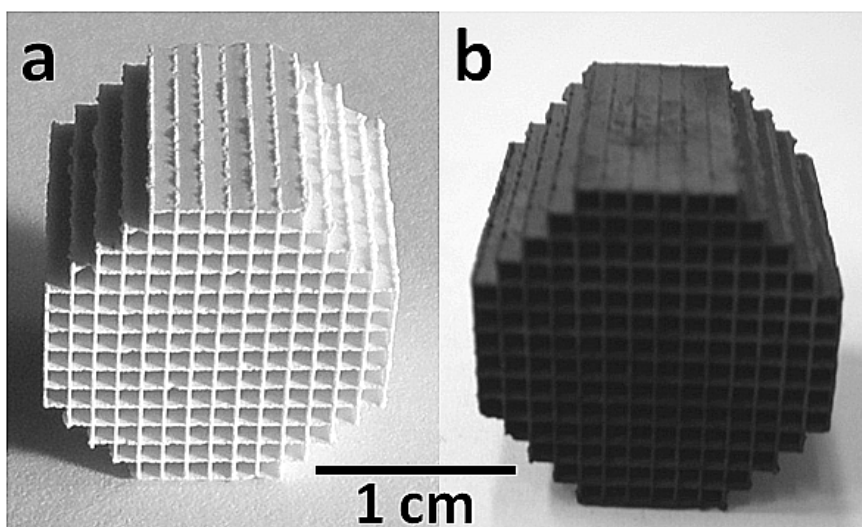


Figure 3. SEM images taken at several magnifications of the interior of a monolith channel (a,b) and loaded with *aer-CoFeSi* (c,d) and *aer-CoSi* (e,f) catalysts.

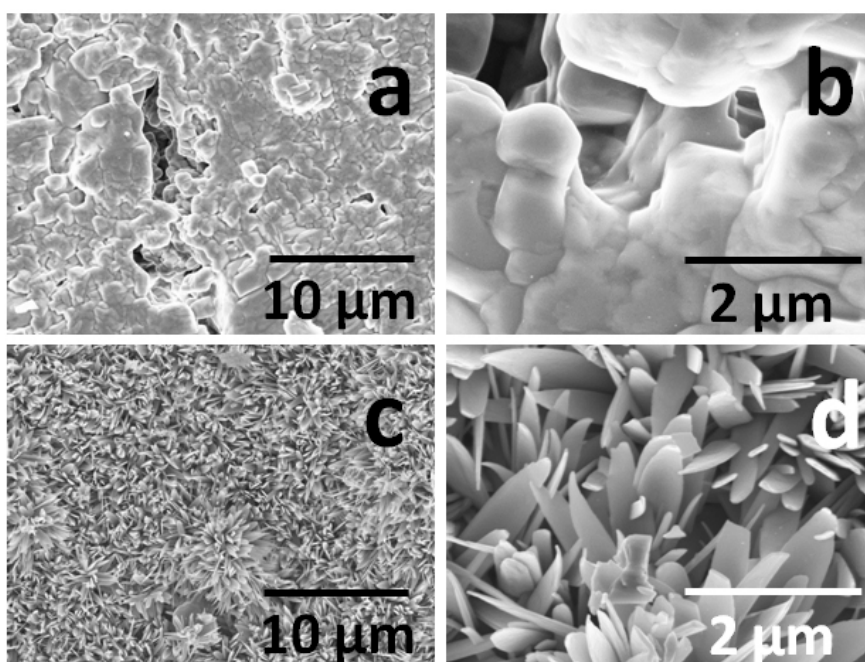


Figure 3. Cont.

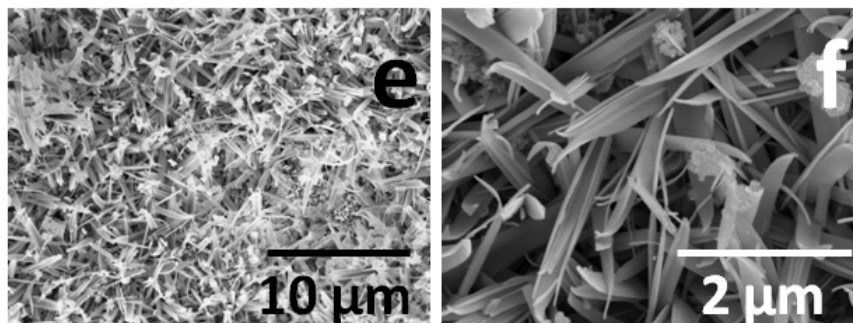


Figure 4. SEM image corresponding to the interior of a monolith channel loaded with *aer-CoFeSi* catalysts after a perpendicular focus ion beam (FIB) cut and X-ray maps recorded over the same area for Co, Fe, Si and Al (K_{α} lines).

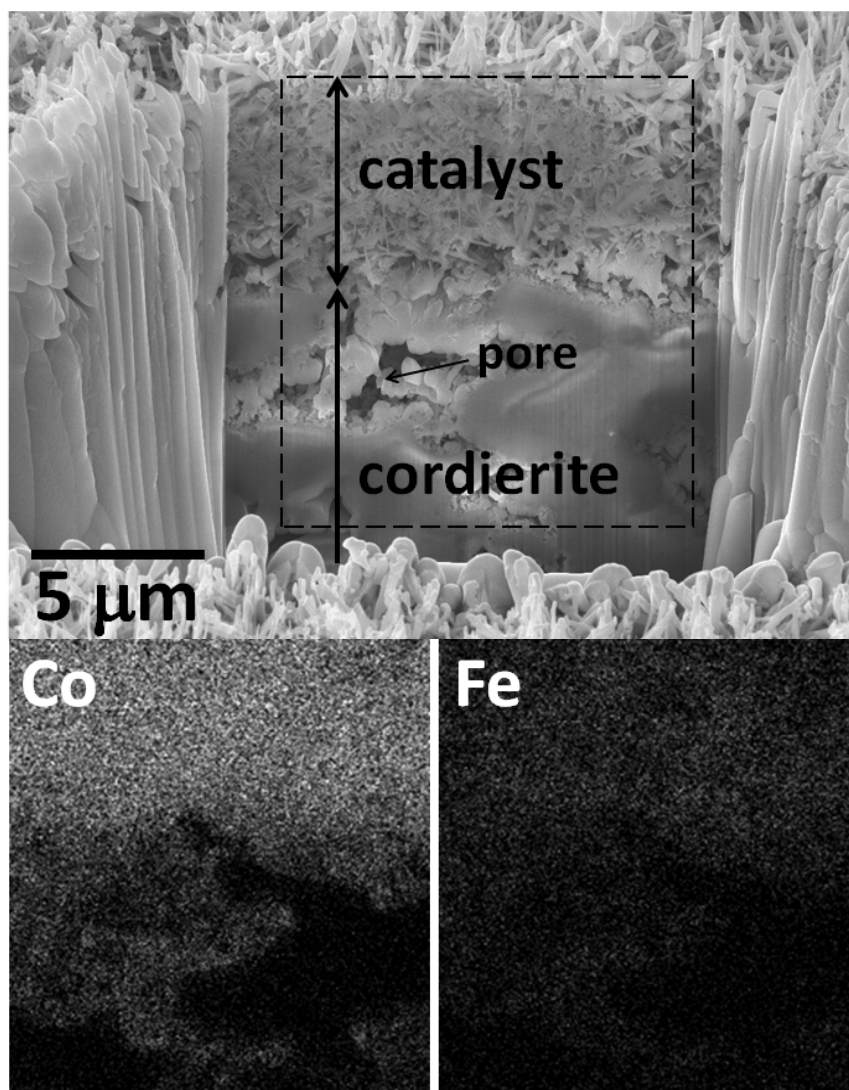
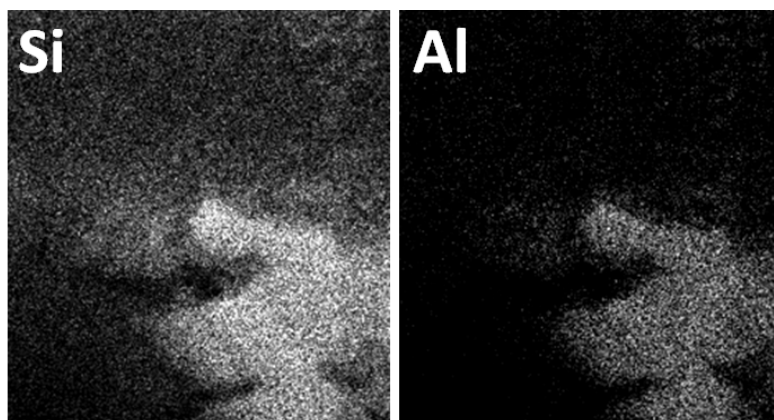
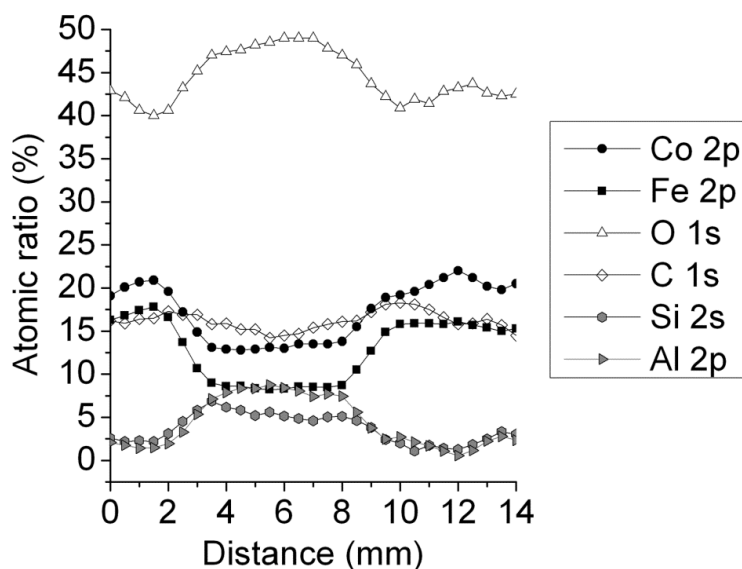


Figure 4. Cont.



Several channels were examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to study the chemical homogeneity of the catalytic surface. Figure 5 shows a representative relative atomic concentration line scan along one channel of the *aer-CoFeSi* honeycomb. XPS line scan analyses reveal that $(\text{Co,Fe})_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$ is distributed along all the channel, as expected. However, the distribution is not completely homogeneous, as a higher amount of Co and Fe is found at the edges, while a higher content of Si and Al from silica aerogel and cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) is observed at the center of the channels. This phenomenon could be generated during the free impregnation of the silica alcogel with the metal precursor salts and/or during supercritical drying. Interestingly, the atomic ratio Fe/Co is maintained at an approximately constant value. A surface segregation of Fe is observed ($\text{Fe/Co} \sim 0.6\text{--}0.7$) with respect to the bulk value of $\text{Fe/Co} = 0.13$. In all cases, the Co 2p_{3/2} and Fe 2p_{3/2} binding energy values recorded (780.6 and 711 eV, respectively) correspond to both oxidized Co and Fe surface species.

Figure 5. Atomic concentration line scan along one channel of an *aer-CoFeSi* honeycomb determined by XPS.



2.2. Catalytic Behavior

Ethanol conversion and selectivity values obtained over *aer-CoFeSi* and *aer-CoSi* catalytic honeycombs under low load of ethanol (diluted conditions) are reported in Table 1 at different temperatures. The *aer-CoSi* catalyst is more active for the ethanol steam reforming reaction than the *aer-CoFeSi* catalyst. Accordingly, the amount of acetaldehyde, which is an intermediate of the reaction (Equation 5), is higher in the case of the *aer-CoFeSi* sample compared to *aer-CoSi*. Also, the amount of dimethyl ketone is higher for *aer-CoFeSi* because it is formed by condensation of acetaldehyde [12]. For both catalytic honeycombs, as the temperature increases so does the amount of the reforming products, H_2 and CO_2 , according to the endothermic character of the reaction. At 673 K ethanol conversion is total and there are no traces of acetaldehyde or dimethyl ketone among the reaction products for both catalysts. Under these conditions, the amount of hydrogen obtained is higher with the *aer-CoFeSi* sample, 72.8% vs. 70.7% for *aer-CoSi*, with the theoretical maximum value at 75% (Equation 1). This is due to a better WGS activity (Equation 3) and, more interestingly, to a lower selectivity towards CH_4 . The promoting effect of Fe for the WGS reaction during the ethanol steam reforming has been shown to occur over Co/ZnO and Rh/Ca- Al_2O_3 catalysts doped with Fe [37,46]. Methane can only be reformed at high temperature, so for an ethanol steam reforming process operating at moderate temperature it is important to avoid it, since methane formation sharply decreases the hydrogen yield. It can be concluded that doping cobalt talc with Fe results in a certain loss of activity for ESR but, conversely, to an important enhancement of hydrogen selectivity due to methane suppression. No signs of deactivation were observed after 80 h on stream for both samples.

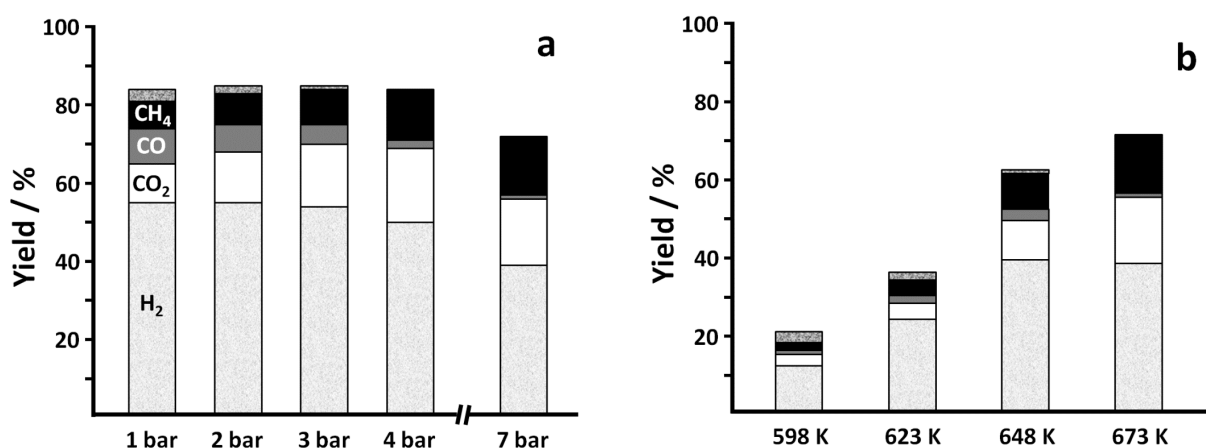
Table 1. Ethanol conversion and product distribution (dry basis) over *aer-CoFeSi* and *aer-CoSi* catalytic honeycombs under ethanol steam reforming (ESR) conditions at different temperature. S/C = 3, W/F = $10^4 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{molEtOH}^{-1}$, VHSV = 680 h^{-1} .

Catalyst	T/K	EtOH conv./%	Selectivity/%					
			H_2	CO_2	CO	CH_4	CH_3CHO	$(CH_3)_2CO$
<i>aer-CoFeSi</i>	573	86	49.7	3.1	3.4	3.2	40.6	-
	598	93	57.8	6.5	2.0	3.9	28.6	1.2
	623	99	69.8	14.5	1.1	5.8	7.1	1.7
	673	100	72.8	23.0	0.9	3.3	-	-
<i>aer-CoSi</i>	573	92	66.7	16.6	5.2	7.0	4.1	0.4
	598	99	68.7	23.0	0.9	7.1	0.2	0.1
	623	100	68.7	23.2	1.0	7.1	-	-
	673	100	70.7	22.7	1.9	4.7	-	-

The catalytic performance of the *aer-CoFeSi* catalytic honeycomb was studied in detail under high load of ethanol (undiluted conditions) at several temperature and pressure conditions. Operation under moderate pressure is advantageous for practical application since it allows for compact fuel processors [1]. However, from the thermodynamics point of view, an increase of reactor pressure is always unfavorable for steam reforming reactions [42]. Therefore, the study of the catalytic performance under various pressure values is important. Figure 6a shows the yields for the different products attained at 673 K over the *aer-CoFeSi* catalytic honeycomb by varying the pressure between 1

and 7 bar using a pure ethanol-water mixture with no diluents ($S/C = 3$) taking into account both the ethanol conversion and product selectivity. As the pressure is increased above 4 bar, the ethanol conversion decreases progressively, as expected, from about 85–87% down to 74%. Interestingly, the amount of acetaldehyde decreases when the pressure is increased (from 4.4% of selectivity on a dry basis at 1 bar down to 1.0% at 7 bar), suggesting that pressure affects less negatively the reforming of acetaldehyde (Equation 6) with respect to the dehydrogenation of ethanol into acetaldehyde (Equation 5), which is the first step of the reforming process over Co-based catalysts. Dimethyl ketone is kept constant at a selectivity value of ca. 0.3% for all pressure values. The decrease of ethanol transformation is accompanied by a significant decrease of hydrogen selectivity, whereas the amount of methane among the reaction products increases strongly with pressure, from 8% at 1 bar up to 18.4% at 7 bar. Methane formation is directly correlated with pressure, since reaction between carbon oxides and hydrogen to yield methane is progressively favored as pressure increases [42]. The effect of pressure is also observed for the WGS equilibrium; the higher the pressure the more carbon dioxide is obtained at the expense of CO. All these processes results in a different net amount of hydrogen generated; up to 3 bar the amount of hydrogen generated is kept approximately constant at about $1.6 \text{ NL}_{\text{H}_2} \cdot \text{s}^{-1}$, whereas at pressures higher than 3 bar the production of hydrogen decreases progressively down to $1.0 \text{ NL}_{\text{H}_2} \cdot \text{s}^{-1}$ at 7 bar. Figure 6b shows the product yield obtained at 7 bar by varying the temperature from 598 to 673 K. The reaction temperature has a strong effect on ethanol conversion at high pressure and, consequently, on hydrogen yield. At 7 bar, ethanol conversion drops from 74% at 673 K to 20% at 598 K, whereas the amount of acetaldehyde increases. The maximum hydrogen yield is obtained at 648–673 K. At 648 K the ethanol conversion is lower than at 673 K (66 vs. 74%), but the selectivity is better because an increase of reaction temperature results in a higher selectivity towards methane.

Figure 6. Ethanol conversion and product distribution (dry basis) over *aer-CoFeSi* catalytic honeycomb under ethanol steam reforming (ESR) conditions at 673 K and different pressure (a); and at 7 bar and different temperature (b). $S/C = 3$, $W/F = 390 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}_{\text{EtOH}}^{-1}$, volume hourly space velocity (VHSV) = 1800 h^{-1} . \square H_2 , \square CO_2 , \blacksquare CO , \blacksquare CH_4 , \blacksquare CH_3CHO .



3. Experimental Section

3.1. Preparation of Catalysts

Cordierite monoliths (Corning, 400 cpsi) were used as a catalyst support. They were cut with a diamond saw with a cylindrical shape (18 mm diameter, 20 mm length, 156 cells). $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$ (cobalt talc) doped with Fe (Fe/Co = 0.1 molar ratio) in SiO_2 aerogel was grown over the cordierite honeycombs by a sol-gel method followed by supercritical drying [39]. First, the cordierite pieces were coated with a thin layer of silica alcogel through the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane (TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, 98% Sigma Aldrich) dissolved in ethanol. Gelation was catalyzed by addition of an aqueous solution of HNO_3 and HF (TEOS:EtOH:H₂O:HNO₃:HF = 1.0:6.0:15.9:0.03:0.12 molar ratio). Next, the alcogel was impregnated with an ethanolic solution containing both cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99% Scharlau) and iron nitrate hexahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99% Scharlau) over 72 h. Finally, the solvent was extracted under supercritical conditions at 6.28×10^6 Pa and 516 K, which resulted in the formation of a thin layer of silica aerogel with cobalt talc doped with Fe over the cordierite surface. This is referred to in this work as *aer-CoFeSi*. Following exactly the same procedure, catalytic monoliths with cobalt talc were prepared in the absence of iron for comparative purposes, which are referred to as *aer-CoSi*. Powdered catalysts were obtained in the same reactor batches and used for characterization.

3.2. Characterization Techniques

Elemental composition of the powdered catalysts was determined by X-ray fluorescence (XRF) with a Phillips PW2400 apparatus. X-ray diffraction (XRD) measurements were performed with a Siemens D5000X diffractometer equipped with a Cu K_α X-ray source. XRD analyses were performed in the 2θ range of 3 to 75° at a stepsize of 0.02° . A Micromeritics ASAP 2000 apparatus was used to study the Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area and Barret-Joyner-Halenda (BJH) pore size of the powdered catalysts. A Zeiss Neon 40 focused ion beam electron microscope with cross beam (FIB-SEM) and energy-dispersive X-ray detector (EDX) was used in order to study directly the microstructure and element distribution of the catalytic layers in the honeycomb structures. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed using a Kratos AXIS Ultra DLD spectrometer and a monochromatic X-ray source (Al K_α). An automatic charge neutralizer system was used. Binding energy values were calibrated at 285.0 eV corresponding to the adventitious C1s reference.

3.3. Reaction Tests

The catalytic honeycombs were tested in a tubular stainless steel reactor. Prior to catalytic tests the samples were heated up to 473 K in air for 20 min. The effect of reaction temperature was first studied at atmospheric pressure under diluted conditions with a mixture of EtOH:H₂O:N₂ = 1:3:96 molar (S/C = 1.5), $\text{W/F} = 10^4 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}_{\text{EtOH}}^{-1}$, $\text{VHSV} = 680 \text{ h}^{-1}$. The catalysts were exposed to the reaction mixture at 573, 598, 623, and 673 K over 80 h to check for deactivation. The same samples were then studied under high loads of ethanol and water at S/C = 3 with no carrier gas in order to simulate real conditions. The liquid mixture of reactants was supplied directly into the reactor with a Knauer

Smartline HPLC pump ($0.075 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). The performance of the catalytic honeycombs was studied between 598 and 673 K and between 1 and 7 bar under $W/F = 390 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}_{\text{EtOH}}^{-1}$, $VHSV = 1800 \text{ h}^{-1}$. The reactor effluent was analyzed on line by gas chromatography using an Agilent 3000A apparatus equipped with MS 5Å, PlotU and Stabilwax columns. Conversion and selectivity values are defined as follows (Equations 8 and 9):

$$\text{EtOH conversion (\%)} = 100 (n_{\text{EtOH conv}}/2 n_{\text{EtOH in}}) \quad (8)$$

$$\text{Selectivity to } C_i \text{ species (\%)} = 100 (n_{Ci}/\Sigma n_{Ci}) \quad (9)$$

where $n_{\text{EtOH conv}}$ represents the moles of ethanol converted, measured as the sum of moles of CO_2 , CO , CH_4 , CH_3CHO and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ at the reactor outlet and $n_{\text{EtOH in}}$ represents the moles of ethanol at the reactor inlet.

4. Conclusions

Honeycomb structures have been loaded with catalysts containing cobalt talc ($\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$) doped with Fe ($\text{Fe/Co} \sim 0.1$) in a SiO_2 aerogel host. The catalytic composite has been prepared directly over cordierite honeycomb pieces from silica alcogel impregnated with metal nitrates by supercritical drying. In addition, to favor mass transfer characteristics, the silica aerogel host allows an excellent dispersion of catalyst particles, which remain well adhered during reaction. The honeycomb catalyst has been tested in the ethanol steam reforming reaction aimed at producing hydrogen for on-board, on-demand applications at moderate temperature (573–673 K) and pressure (1–7 bar). Compared to non-promoted cobalt talc, the catalyst doped with iron is less active but produces less methane as byproduct, resulting in higher hydrogen yields. At 673 K and up to 3 bar, the amount of hydrogen generated is kept approximately constant at about $1.6 \text{ NL}_{\text{H}_2} \cdot \text{s}^{-1}$ under $S/C = 3$ and $W/F = 390 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}_{\text{EtOH}}^{-1}$.

Acknowledgments

This work was funded through MICINN grant CTQ2009-12520. M.D. acknowledges an FI grant from Generalitat de Catalunya and European Social Fund. E.T. acknowledges a postdoctoral grant from UPC. J.L. is grateful to ICREA Academia program.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

1. Kolb, G. *Fuel Processing for Fuel Cells*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008; pp. 1-434.
2. Llorca, J. Microreactors for the Generation of Hydrogen from Ethanol. In *Handbook of Sustainable Energy*; Lee, W.H., Cho, V.G., Eds.; Nova Publishers: New York, NY, USA, 2010; pp. 693–699.

3. Murdoch, M.; Waterhouse, G.I.N.; Nadeem, M.A.; Metson, J.B.; Keane, M.A.; Howe, R.F.; Llorca, J.; Idriss, H. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 489–492.
4. Vaidya, P.D.; Rodrigues, A.E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chem. Eng. J.* **2006**, *117*, 39–49.
5. Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy Fuels* **2005**, *19*, 2098–2106.
6. Ni, M.; Leung, Y.C.; Leung, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32*, 3238–3247.
7. Deluga, G.A.; Salge, J.R.; Schmidt, L.D.; Verykios, X.E. Renewable hydrogen from Ethanol by autothermal reforming. *Science* **2004**, *303*, 993–997.
8. Frusteri, F.; Freni, S. Bio-ethanol, a suitable fuel to produce hydrogen for a molten carbonate fuel cell. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 200–209.
9. Idriss, H.; Scott, M.; Llorca, J.; Chan, S.C.; Chiu, W.; Sheng, P.Y.; Yee, A.; Blackford, M.A.; Pas, S.J.; Hill, A.J.; *et al.* A phenomenological study of the metal-oxide interface: The role of catalysis in hydrogen production from renewable resources. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 905–910.
10. Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catal. Lett.* **1997**, *48*, 223–227.
11. Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; de la Piscina, P.R. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. *J. Catal.* **2002**, *209*, 306–317.
12. Llorca, J.; de la Piscina, P.R.; Dalmon, J.A.; Sales, J.; Homs, N. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of metallic precursor. *Appl. Catal. B* **2003**, *43*, 355–369.
13. Llorca, J.; Dalmon, J.A.; de la Piscina, P.R.; Homs, N. *In situ* magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. *Appl. Catal. A* **2003**, *243*, 261–269.
14. Freni, S.; Cavallaro, S.; Mondello, N.; Spadaro, L.; Frusteri, F. Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 259–268.
15. Mariño, F.; Baronetti, G.; Jobbagy, M.; Laborde, M. Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. *Appl. Catal. A* **2003**, *238*, 41–54.
16. Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; Fierro, J.L.G.; de la Piscina, P.R. Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. *J. Catal.* **2004**, *222*, 470–480.
17. Llorca, J.; de la Piscina, P.R.; Dalmon, J.A.; Homs, N. Transformation of Co₃O₄ during ethanol steam-re-forming. Activation process for hydrogen production. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3573–3578.
18. Llorca, J.; Homs, N.; de la Piscina, P.R. *In situ* DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts. *J. Catal.* **2004**, *227*, 556–560.
19. Batista, M.S.; Santos, R.K.S.; Assaf, E.M.; Assaf, J.M.; Ticianelli, E.A. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *J. Power Sources* **2004**, *134*, 27–32.

20. Kaddouri, A.; Mazzocchia, C. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 339–345.
21. Song, H.; Zhang, L.; Watson, R.B.; Braden, D.; Ozkan, U. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. *Catal. Today* **2007**, *129*, 346–354.
22. Torres, J.A.; Llorca, J.; Casanovas, A.; Domínguez, M.; Salvadó, J.; Montané, D. Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts. *J. Power Sources* **2007**, *169*, 158–166.
23. Benito, M.; Padilla, R.; Rodríguez, L.; Sanz, J.L.; Daza, L. Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zirconia structure. *J. Power Sources* **2007**, *169*, 167–176.
24. Tutti, S.; Pepe, F. On the catalytic activity of cobalt oxide for steam reforming of ethanol. *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 196–203.
25. Song, H.; Ozkan, U. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility. *J. Catal.* **2009**, *261*, 66–74.
26. Casanovas, A.; de Leitenburg, C.; Trovarelli, A.; Llorca, J. Catalytic monoliths for ethanol steam reforming. *Catal. Today* **2008**, *138*, 187–192.
27. Casanovas, A.; Saint-Gerons, M.; Griffon, F.; Llorca, J. Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, *33*, 1827–1833.
28. Llorca, J.; Casanovas, A.; Trifonov, T.; Rodríguez, A.; Alcubilla, R. First use of macroporous silicon loaded with catalyst film for a chemical reaction: A microreformer for producing hydrogen from ethanol steam reforming. *J. Catal.* **2008**, *255*, 228–233.
29. Wang, H.; Ye, J.L.; Liu, Y.; Li, Y.D.; Qin, Y.N. Steam reforming of ethanol over Co₃O₄/CeO₂ catalysts prepared by different methods. *Catal. Today* **2007**, *129*, 305–312.
30. Sun, J.; Qiu, X.-P.; Wu, F.; Zhu, W.-T. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **2005**, *30*, 437–445.
31. Galetti, A.E.; Gomez, M.F.; Arrua, L.A.; Marchi, A.J.; Abello, M.C. Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1201–1208.
32. Vargas, J.C.; Libs, S.; Roger, A.C.; Kiennemann, A. Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol. *Catal. Today* **2005**, *107*, 417–425.
33. Casanovas, A.; Domínguez, M.; Ledesma, C.; López, E.; Llorca, J. Catalytic walls and micro-devices for generating hydrogen by low temperature steam reforming of ethanol. *Catal. Today* **2009**, *143*, 32–37.
34. Nedyalkova, R.; Casanovas, A.; Llorca, J.; Montané, D. Electrophoretic deposition of Co-Me/ZnO (Me = Mn, Fe) ethanol steam reforming catalysts on stainless steel plates. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 2591–2599.
35. Casanovas, A.; de Leitenburg, C.; Trovarelli, A.; Llorca, J. Ethanol steam reforming and water gas shift reaction over Co-Mn/ZnO catalysts. *Chem. Eng. J.* **2009**, *154*, 267–273.

36. López, E.; Irigoyen, A.; Trifonov, T.; Rodríguez, A.; Llorca, J. A million-channel reformer on a fingertip: Moving down the scale in hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 3472–3479.
37. Casanovas, A.; Roig, M.; de Leitenburg, C.; Trovarelli, A.; Llorca, J. Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 7690–7698.
38. Bichon, P.; Haugom, G.; Venvik, H.J.; Colmen, A.E.; Blekkan, A. Steam reforming of ethanol over supported Co and Ni catalysts. *Top. Catal.* **2008**, *49*, 38–45.
39. Domínguez, M.; Taboada, E.; Molins, E.; Llorca, J. Co-SiO₂ aerogel-coated catalytic walls for the generation of hydrogen. *Catal. Today* **2008**, *138*, 193–197.
40. Domínguez, M.; Cristiano, G.; López, E.; Llorca, J. Ethanol steam reforming over cobalt talc in a plate microreactor. *Chem. Eng. J.* **2011**, *176–177*, 280–285.
41. Domínguez, M.; Taboada, E.; Idriss, H.; Molins, E.; Llorca, J. Fast and efficient hydrogen generation catalyzed by cobalt talc nanolayers dispersed in silica aerogel. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4875–4883.
42. Domínguez, M.; Taboada, E.; Molins, E.; Llorca, J. Ethanol steam reforming at very low temperature over cobalt talc in a membrane reactor. *Catal. Today* **2012**, doi:10.1016/j.cattod.2012.02.004.
43. Sekine, Y.; Kazama, A.; Izutsu, Y.; Matsukata, M.; Kikuchi, E. Steam reforming of ethanol over cobalt catalysts modified with a small amount of iron. *Catal. Lett.* **2009**, *132*, 329–334.
44. Kazama, A.; Sekine, Y.; Oyama, K.; Matsukata, M.; Kikuchi, E. Promoting effect of small amount of Fe addition onto Co catalyst supported on α -Al₂O₃ for steam reforming of ethanol. *Appl. Catal. A* **2010**, *383*, 96–101.
45. Zhang, G.; Zhao, Y.; Tao, F.; Li, H.J. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of nano-cobalt silicate hydroxide for supercapacitor. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 723–729.
46. Chen, L.; Kai, C.; Zhong, Z.; Huang, L.; Peng, T.; Hong, L.; Lin, J. Carbon monoxide-free hydrogen production via low-temperature steam reforming of ethanol over iron-promoted Rh catalyst. *J. Catal.* **2010**, *276*, 197–200.

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
22 de Enero de 2009 (22.01.2009)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2009/010621 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes: **Sin clasificar**

Institut de Ciència dels Materials de Barcelona, Campus
Universitat Autònoma, E-08193 Bellaterra, Barcelona
(ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2008/000506

(22) Fecha de presentación internacional:
17 de Julio de 2008 (17.07.2008)

(74) Representante común: **UNIVERSITAT POLITÈC-
NICA DE CATALUNYA**; C/ Jordi Girona, 31, E-08034
Barcelona (ES).

(25) Idioma de presentación: español

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible*): AE,
AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200702066 19 de Julio de 2007 (19.07.2007) ES

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO
(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(71) Solicitantes (*para todos los Estados designados salvo US*):
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
[ES/ES]; C/ Jordi Girona, 31, E-08034 Barcelona (ES).
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ SERRANO, 117, E-28006
MADRID (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **LLORCA
PIQUÉ, Jordi** [ES/ES]; Universitat Politècnica de
Catalunya, C/ Jordi Girona, 31, E-08034 Barcelona (ES).
DOMINGUEZ ESCALANTE, Montserrat [ES/ES];
Universitat Politècnica de Catalunya, C/ Jordi Girona,
31, E-08034 Barcelona (ES). **TABOADA CABELLOS,
Elena** [ES/ES]; Institut de Ciència dels Materials de
Barcelona, Campus Universitat Autònoma, E-08193 Bel-
laterra, Barcelona (ES). **MOLINS GRAU, Elies** [ES/ES];

Publicada:

— *sin informe de búsqueda internacional, será publicada nue-
vamente cuando se reciba dicho informe*

(54) Title: CATALYST DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF AND USE THEREOF FOR OBTAINING HY-
DROGEN

(54) Título: DISPOSITIVO CATALIZADOR, PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACIÓN Y SU UTILIZACIÓN PARA LA
OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

(57) Abstract: The invention concerns a novel catalyst device, the method for manufacture thereof and use thereof in solid-gas
heterogeneous phase reactions for obtaining hydrogen. In particular, said catalyst device comprises a support coated with an aerogel,
said aerogel comprising at least one transition metal. The device as per the invention can be heated in air and does not require
a preliminary activation stage for carrying out reformat reactions with ethanol vapour or bioethanol reformat in order to obtain
hydrogen, and is therefore especially suitable for generating hydrogen *in situ*.

(57) Resumen: La invención se refiere a un nuevo dispositivo catalizador, al procedimiento para su fabricación y a su utilización en
reacciones en fase heterogénea sólido-gas para la obtención de hidrógeno. En particular, dicho dispositivo catalizador comprende un
soporte recubierto de un aerogel, comprendiendo dicho aerogel por lo menos un metal de transición. El dispositivo según la invención
puede calentarse al aire y no requiere de una etapa previa de activación para llevar a cabo reacciones de reformado con vapor de
etanol o reformado de bioetanol para la obtención de hidrógeno, por lo que resulta especialmente adecuado para la generación de
hidrógeno *in situ*.

WO 2009/010621 A2

**DISPOSITIVO CATALIZADOR, PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACIÓN
Y SU UTILIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO**

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo dispositivo catalizador, al procedimiento para su fabricación y a su utilización en reacciones en fase
10 heterogénea sólido-gas para la obtención de hidrógeno, en especial, a partir del reformado con vapor de etanol o reformado de bioetanol con altos rendimientos.

En particular, la presente invención se refiere a un
15 dispositivo catalizador que comprende un soporte recubierto de un aerogel, comprendiendo dicho aerogel por lo menos un metal de transición.

Antecedentes de la invención

20

Los catalizadores descritos hasta la fecha para la reacción de obtención de hidrógeno a partir del reformado con vapor de etanol o reformado de bioetanol se basan en metales de transición como, por ejemplo, Ni, Cu, Co, Pd,
25 Pt, Ru y Rh o mezclas de los mismos, normalmente soportados sobre óxidos inorgánicos como, por ejemplo, Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, ZnO, ZrO₂, La₂O₃, TiO₂ o combinaciones de los mismos.

30 La mayoría de dichos catalizadores requieren temperaturas de trabajo elevadas, normalmente superiores a 450°C para su correcto funcionamiento. Aquellos catalizadores basados en Co pueden trabajar a temperaturas ligeramente inferiores comprendidas entre 350°C y 450°C.

Dichos catalizadores pueden contener además aditivos como, por ejemplo, Fe, Mn e Ir y/o elementos alcalinos o alcalinotérreos para reducir la formación de depósitos carbonosos como, por ejemplo, K y Na.

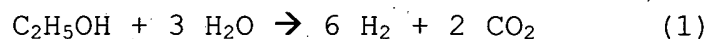
5

Sin embargo, los catalizadores descritos en el estado de la técnica que se utilizan para las reacciones de reformado con vapor precisan de una etapa de activación previa a su uso en un reactor.

10

Una vez activado el catalizador, puede iniciarse la reacción de reformado catalítico de etanol con vapor o reformado catalítico de bioetanol para la obtención de hidrógeno según la siguiente reacción:

15

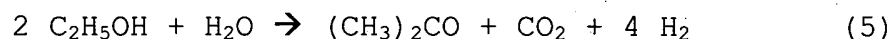
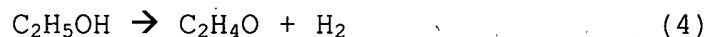
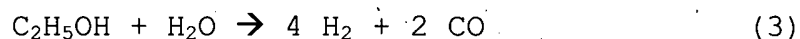


Dicha reacción es endotérmica ($\Delta H_{298}^0 = 173,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) y requiere de un aporte constante de calor.

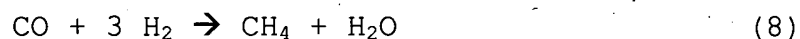
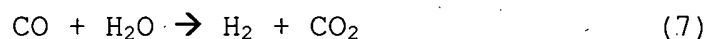
20

Además de la reacción (1), bajo las condiciones en las que tiene lugar el reformado catalítico con vapor y en función de la temperatura, pueden producirse también las siguientes reacciones:

25



30



Las reacciones (2), (5), (6) y (8) resultan en una pérdida de rendimiento hacia la producción de hidrógeno,

35

mientras que las reacciones (3), (4) y (7) suelen participar positivamente en el mecanismo de la reacción.

Debido al gran número de reacciones posibles y de las especies que intervienen o pueden intervenir en las condiciones del reformado con vapor de etanol o reformado de bioetanol, la elección de un catalizador que sea activo y selectivo hacia la reacción (1) es un aspecto importante para la obtención de hidrógeno.

10

Así pues, es necesario activar adecuadamente el catalizador seleccionado con el fin de llevar a cabo una reacción de reformado catalítico de etanol con vapor o reformado catalítico de bioetanol con buenos rendimientos.

15

La etapa de activación de los catalizadores consiste en un tratamiento de reducción a temperaturas normalmente superiores a los 400°C. Para llevar a cabo dicho tratamiento es necesaria la utilización de hidrógeno o mezclas de gases que lo contengan, ya sea antes de introducir el catalizador en el reactor donde tendrá lugar la reacción de reformado, o bien durante las primeras horas de su utilización en el reactor para la reacción de reformado donde el hidrógeno necesario para llevar a cabo la activación del catalizador puede proceder del hidrógeno generado según cualquiera de las reacciones (1) a (5) descritas más arriba, aunque sin duda en este último caso la activación del catalizador requerirá más tiempo.

30

La etapa de activación supone, pues, un coste energético añadido para la obtención de hidrógeno, tanto por el tiempo requerido para realizar dicha activación como por la energía necesaria para alcanzar y mantener la temperatura de reducción, así como por el hidrógeno

necesario utilizado como agente reductor durante dicha activación del catalizador.

Además, es necesaria una etapa de activación del catalizador cada vez que se pone en funcionamiento el dispositivo catalizador para la obtención de hidrógeno a partir de la reacción de reformado. Durante etapas de activación sucesivas, pueden originarse obturaciones y los catalizadores pueden perder área activa, lo que resulta en una disminución progresiva de su actividad específica.

Por lo tanto, los catalizadores utilizados hasta la fecha presentan inconvenientes tanto por el tiempo requerido como por la energía necesaria para llevar a cabo la etapa de activación del catalizador previa a su utilización en reacciones de reformado para la obtención de hidrógeno. Estos inconvenientes son especialmente críticos en reformadores para aplicaciones móviles y aplicaciones portátiles, donde la producción de hidrógeno tiene que ser lo más rápida posible.

Descripción resumida de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo catalizador que puede calentarse al aire sin deteriorarse y que, además, no requiere de una etapa de activación previa para llevar a cabo reacciones de reformado con vapor de etanol o reformado de bioetanol cada vez que se detiene la reacción. Dicho dispositivo catalizador comprende un soporte recubierto de un aerogel, comprendiendo dicho aerogel por lo menos un metal de transición.

5

En un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un dispositivo catalizador según el primer aspecto de la invención.

5 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de un dispositivo catalizador en reacciones en fase heterogénea sólido-gas según el primer aspecto de la invención para la obtención de hidrógeno a partir de reacciones de reformado con vapor de etanol o
10 reformado de bioetanol.

Así, la presente invención proporciona un dispositivo catalizador híbrido que comprende un soporte, preferiblemente de estructura monolítica, y un
15 recubrimiento de un aerogel, comprendiendo dicho aerogel por lo menos un metal de transición, el procedimiento para su fabricación y su utilización en reacciones para la obtención de hidrógeno a partir de etanol.

20 **Breve descripción de las figuras adjuntas**

Las figuras adjuntas muestran la eficacia del dispositivo catalizador según la presente invención.

25 En particular, la Figura 1 muestra la conversión de etanol (%) en función del tiempo (min) y la temperatura de trabajo (°C).

La Figura 2 muestra la conversión de etanol (%) en
30 función de la temperatura de trabajo (°C) después de calentar el dispositivo catalizador al aire a distintas temperaturas.

6

Las Figuras 3 y 4 muestran un soporte de estructura monolítica y un soporte de estructura de microreactor, respectivamente.

5 Descripción detallada de la invención

De acuerdo con el primer aspecto de la invención, se proporciona un dispositivo catalizador para reacciones en fase heterogénea sólido-gas que se caracteriza por el
10 hecho de que comprende un soporte, preferiblemente de estructura monolítica, recubierto de un aerogel, comprendiendo dicho aerogel por lo menos un metal de transición.

15 Ventajosamente, dicho soporte es preferiblemente una estructura monolítica cerámica de alúmina, sílice, titania, zirconia, magnesia, o mezclas de las anteriores, como por ejemplo de cordierita o mullita, metálica o un microreactor, preferiblemente cerámico o de aleaciones
20 ferríticas o aluminio.

En la presente invención, por el término "soporte" se entiende cualquier estructura susceptible de recubrirse con un aerogel, independientemente de la disposición
25 espacial de dicha estructura o un conjunto de estructuras en forma de empaquetamiento que permita un flujo de corriente de gas a través de la misma.

Así pues, el dispositivo catalizador híbrido según la
30 invención comprende un soporte y un aerogel con por lo menos un metal de transición incorporado.

Por un lado, dicho soporte está recubierto de un aerogel, preferiblemente de sílice, alúmina o titania, que
35 comprende hasta un 20% en peso, preferiblemente entre 1 y

15% en peso, todavía más preferiblemente entre 3 y 8% en peso de por lo menos un metal de transición. Preferiblemente, dicho metal de transición se selecciona entre Ni, Cu, Co, Fe, Mn, Pd, Pt, Ru y Rh. Todavía más 5 preferible dicho metal de transición es Co y sistemas multimetálicos de Co.

Por otro lado, dicho aerogel puede comprender aditivos alcalinos o alcalinotérreos, en cuyo caso estarán 10 presentes entre 0,02-2 % en peso respecto al peso total del aerogel, comprendiendo dicho aerogel por lo menos un metal de transición.

Dicho dispositivo catalizador según el primer aspecto 15 de la invención no requiere de una etapa previa de activación para llevar a cabo reacciones de reformado con vapor de etanol o reformado de bioetanol para la obtención de hidrógeno cada vez que se detiene la reacción, con las ventajas que ello supone. La temperatura de la reacción de 20 reformado que debe alcanzar el reactor es suficiente para que el dispositivo catalizador según la invención sea activo. Y no sólo eso, sino que el dispositivo catalizador es activo al calentarse al aire hasta la temperatura de la reacción de reformado con vapor, ya sea dentro o fuera del 25 reactor.

Al introducir en el reactor una mezcla de etanol y agua o bioetanol se obtiene de manera prácticamente instantánea hidrógeno gas a una concentración del 60-70% 30 en volumen entre los productos de la reacción, siendo el resto subproductos de reacción según cualquiera de las reacciones (1) a (8) definidas anteriormente.

También ventajosamente, puede detenerse la 35 reacción de reformado y ponerse de nuevo en funcionamiento

sin la necesidad de llevar a cabo ninguna etapa de activación del catalizador.

El dispositivo según la invención puede utilizarse 5 durante, como mínimo, varios meses en distintos ciclos de temperatura, desde temperatura ambiente (sin funcionamiento) hasta la temperatura de trabajo, manteniendo la conversión y la selectividad al hidrógeno constante sin llevar a cabo la etapa de activación del 10 catalizador. Véase Tabla 2 en el Ejemplo 3 de más adelante.

De acuerdo con el segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de 15 dicho dispositivo catalizador.

El procedimiento para la fabricación de dicho dispositivo catalizador que comprende un soporte y un aerogel con por lo menos un metal de transición, comprende 20 las siguientes etapas:

i) preparar una solución que comprenda un precursor de un gel, un disolvente orgánico en el que sea soluble dicho precursor del gel y un agente catalítico en solución acuosa que induzca la polimerización y 25 condensación del precursor del gel;

ii) llevar a cabo un recubrimiento del soporte con la solución obtenida en la etapa i) durante un tiempo inferior al punto de gelificación;

iii) completar la gelificación en un medio 30 disolvente orgánico para obtener un soporte recubierto con un gel; y

iv) secar dicho gel que comprende por lo menos un metal de transición;

donde un precursor de por lo menos un metal de 35 transición seleccionado entre Ni, Cu, Co, Fe, Mn, Pd, Pt,

Ru y Rh y, opcionalmente, un aditivo alcalino o alcalinotérreo, se añade además a la solución preparada en la etapa i) o bien, a continuación de la etapa iii) se añade sobre dicho gel dicho precursor de por lo menos un metal de transición a partir de una solución del mismo, preparada previamente, con un disolvente orgánico soluble con dicho precursor,

para obtener un aerogel con por lo menos un metal de transición recubriendo dicho soporte.

10

Dicho secado debe permitir mantener una alta porosidad y superficie específica y, por lo tanto, será preferible un secado bajo condiciones supercríticas aunque otras técnicas también serán de aplicación si se mantienen las propiedades de elevada porosidad y superficie específica.

La adición del precursor del metal de transición a continuación de la etapa iii) puede llevarse a cabo de manera simultánea con la etapa iv). Preferiblemente, dicho secado se lleva a cabo bajo condiciones supercríticas de etanol, metanol, acetona o dióxido de carbono para obtener un aerogel con por lo menos un metal de transición recubriendo dicho soporte.

25

Los precursores de los metales de transición, alternativamente, pueden añadirse en la etapa i) junto con, opcionalmente, el aditivo alcalino o alcalinotérreo, en caso de estar presente.

30

Preferiblemente, en la etapa i), dicho precursor del gel es un alcóxido. Por ejemplo tetraetoxiortosilicato (TEOS), tetrametoxiortosilicato (TMOS), polietoxidi-siloxilano (PEDS) o tetrapropoxiortosilicato (TPOS) en el caso de un gel de sílice. También preferiblemente dicho

35

disolvente orgánico en el que es soluble dicho precursor del gel se selecciona entre etanol, metanol, acetona y mezclas de éstos, y dicho agente catalítico en disolución acuosa se selecciona preferiblemente entre uno o mezclas de los siguientes: HF, HNO₃, HCl, NH₃, KOH, NaOH, ácido acético, KF, NH₄F, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido oxálico. La relación molar entre dichos componentes puede ser cualquiera siendo preferible una relación que resulte en un tiempo de gelificación de entre 15 y 30 minutos.

10

Preferiblemente, en la etapa ii) dicho recubrimiento del soporte se lleva a cabo por inmersión del mismo, aunque en función del tipo de soporte utilizado puede llevarse a cabo una pulverización o cualquier otra técnica que permita el recubrimiento del soporte con la solución preparada en la etapa i).

Ventajosamente, dicho recubrimiento se lleva a cabo durante un tiempo próximo al punto de gelificación del gel a obtener pero, preferiblemente, sin llegar a dicho punto de gelificación con el fin de que la viscosidad de la solución sea tal que permita que dicha solución quede adherida al soporte pero que al mismo tiempo no obture los canales de la estructura monolítica cuando ésta sea el soporte escogido.

Preferiblemente, en la etapa iii), se completa la gelificación en etanol líquido.

30

También preferiblemente, los metales de transición se incorporan al gel obtenido en la etapa iii) a partir de una solución preparada previamente de dicho precursor del metal de transición con un disolvente orgánico en el que es soluble dicho precursor del metal como, por ejemplo, etanol, metanol, acetona o mezclas de éstos.

35

Preferiblemente, dicho precursor del metal de transición es una sal seleccionada entre un nitrato, cloruro, carbonato o acetato de dicho metal de transición como, por ejemplo, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, o un complejo de dicho metal de transición.

Dicho procedimiento proporciona un dispositivo catalizador con elevada actividad y selectividad hacia la producción de hidrógeno por reformado con vapor de etanol o reformado de bioetanol, que no requiere de una etapa previa de activación, que es estable mecánicamente, que es resistente a temperaturas elevadas incluso en aire y que permite llevar a cabo la obtención de hidrógeno a temperaturas inferiores respecto a las temperaturas del estado de la técnica anterior debido a la naturaleza del catalizador.

Ventajosamente, el dispositivo catalizador obtenido es mucho más seguro porque no presenta problemas de obturación, ya que el soporte según la presente invención permite un flujo de corriente de gas a través del mismo. Véase, por ejemplo, Figuras 3 y 4.

En un tercer aspecto, la presente invención también se refiere a la utilización de dicho dispositivo catalizador en reacciones en fase heterogénea sólido-gas para la obtención de hidrógeno.

El reformado catalítico con vapor de substratos orgánicos representa una ruta de obtención de hidrógeno eficiente. De entre los distintos substratos posibles, el reformado catalítico de bioetanol (disolución acuosa de etanol obtenida directamente de la biomasa) ofrece la ventaja de ser neutro en cuanto a emisiones de CO_2 a la atmósfera. Además de tratarse de substratos renovables con

una gran densidad de energía en términos de hidrógeno almacenado, el etanol y bioetanol son fáciles y seguros de transportar y manipular, por lo que su utilización en procesos de obtención de hidrógeno ofrece aún mayor interés.

En particular, se destaca que la utilización del dispositivo catalizador según el primer aspecto de la invención en este tipo de reacciones permite la conversión de etanol, por ejemplo, del 5 al 90% en 3 minutos y en un intervalo de temperatura inferior a 10°C, tal y como se muestra en la Figura 1, o la conversión total de etanol en menos de 1,5 minutos y en sólo una diferencia de 3°C de temperatura, tal y como se muestra en la Figura 2.

15

Ventajosamente, la utilización de dicho dispositivo catalizador para la obtención de hidrógeno, en especial a partir de reacciones de reformado con vapor de etanol o reformado de bioetanol, permite trabajar a temperaturas inferiores a las temperaturas de trabajo de los catalizadores descritos hasta la fecha para la misma reacción. Así, por ejemplo, con un aerogel de sílice que comprende Co, la temperatura de trabajo es de 300°C a 400°C, ligeramente inferior a la que debe llegarse para la misma reacción con los catalizadores descritos hasta la fecha bajo condiciones similares que es, como mínimo, de 350 a 450°C.

Ventajosamente, a las temperaturas de trabajo de los catalizadores según la invención, la reacción (7) se ve favorecida desde el punto de vista termodinámico y, por lo tanto, se facilita la selectividad hacia los productos deseados, H₂ y CO₂, con lo que se obtienen elevados rendimientos de la reacción de obtención de hidrógeno.

35

A continuación, se incluyen unos ejemplos en los que, a título no limitativo de la invención, se muestran realizaciones preferidas de la misma.

EJEMPLOS**EJEMPLO 1. Fabricación de un dispositivo catalizador.**

Se prepara una disolución etanólica del precursor
5 del gel, TEOS (tetraetoxiortosilicato), a la que se añade
lentamente una disolución acuosa catalizadora de HF-HNO₃,
de modo que las relaciones molares TEOS:EtOH:H₂O:HF:HNO₃
sean 1:6:16:0,11:0,03. La mezcla se agita magnéticamente
(500 rpm) en un baño a 40°C y luego se sumerge el soporte
10 a recubrir.

Se extrae el soporte poco antes del punto de
gelificación (1-2 minutos antes), extrayendo el exceso de
disolución del interior cuando sea necesario.

15

Se completa la gelificación (bajo rotación si es
necesario) en etanol líquido durante 30 minutos. Se
realizan, como mínimo, dos lavados con etanol absoluto.

20

A continuación se incorporan los otros componentes
del aerogel (metales de transición y, opcionalmente,
aditivos) mediante, como mínimo, tres lavados con
disoluciones etanólicas de los precursores de los
componentes a incorporar, cada lavado como mínimo de 24
25 horas.

Finalmente se seca el soporte bajo condiciones
supercríticas del etanol (100 bar, 275°C).

30

**EJEMPLO 2. Obtención de hidrógeno en reacciones de
reformado con vapor de etanol utilizando el dispositivo
catalizador según la invención.**

15

Monolito cerámico de cordierita de 158 canales (400 cpsi) y 2 cm de longitud recubierto con 0,16 g de aerogel de sílice con cobalto. En contacto con una mezcla gaseosa de etanol y agua en un gas portador inerte a 5 presión ambiente y a distintas temperaturas se obtuvo una actividad catalítica en términos de conversión de etanol y una selectividad de los productos resultantes según se recoge en la TABLA 1 que sigue.

10 La relación molar agua/etanol fue aproximadamente de 6 y el caudal total de 25 STP mL·min⁻¹.

El ensayo se realizó en el siguiente orden de temperaturas: 300→350→400→450→500→450→400→350°C.

15

TABLA 1

T/°C	Conversión/%	Selectividad/%					
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ CHO	(CH ₃) ₂ CO
300	29,6	47,6	16,6	1,0	2,4	32,4	-
350	49,9	51,8	18,0	0,6	2,2	24,8	2,6
400	96	57,5	20,1	0,2	1,9	10,9	9,4
450	100	70,9	24,8	0,3	3,3	0,6	0,1
500	100	71,3	24,9	0,5	3,3	-	-
450	100	66,0	24,3	0,7	8,1	0,9	-
400	99,5	63,9	24,8	0,6	10,3	-	0,4
350	99,9	59,1	24,2	0,6	13,6	2,4	0,1

20 **EJEMPLO 3. Utilización del dispositivo catalizador durante varios ciclos sin necesidad de llevar a cabo una etapa previa de activación para la obtención de hidrógeno.**

Se utilizó el mismo monolito y mezcla de reacción 25 que en el ejemplo anterior. El monolito se sometió durante

16

varios meses a diversos ciclos de temperatura desde temperatura ambiente hasta 500°C a presión ambiente bajo la mezcla de reacción. La conversión de etanol y la distribución de productos obtenidos a 400°C en cada ciclo 5 se muestra en la TABLA 2.

TABLA 2

Ciclo	Conversión/%	Selectividad/%					
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ CHO	(CH ₃) ₂ CO
1	99,5	63,9	24,8	0,6	10,3	-	0,4
2	99,8	64,9	24,1	0,6	7,1	2,7	0,6
3	100	64,7	24,1	0,5	7,5	2,5	0,7
4	99,8	60,6	23,2	0,7	9,1	5,8	0,6
5	99,9	60,7	24,3	0,6	12,2	1,5	0,7
6	99,4	61,4	24,3	0,7	11,1	2,0	0,5
7	99,5	63,3	24,5	0,5	9,9	1,6	0,2
8	99,8	62,3	24,3	0,6	10,4	1,9	0,5

10

EJEMPLO 4. Eficacia del dispositivo catalizador en la obtención de hidrógeno después de calentar al aire.

Se utilizó el mismo monolito y mezcla de reacción 15 que en el ejemplo anterior. El monolito se calentó al aire hasta 290°C y luego se introdujo la mezcla de reacción. A una velocidad de calentamiento de 2°C·min⁻¹, la T_{1/2} es de 320°C y en menos de 3 minutos la conversión de etanol pasa del 5 al 90%, tal y como se muestra en la figura 1. La 20 selectividad a hidrógeno en este momento fue del 53% y alcanzó el 63% a 400°C.

EJEMPLO 5. Eficacia del dispositivo catalizador en la obtención de hidrógeno después de calentar al aire.

25

Se utilizó el mismo monolito y mezcla de reacción que en el ejemplo anterior. Para mayor comprensión del presente ejemplo véase también Figura 2. El monolito se calentó al aire hasta 290 (o) o 340 °C (□) y luego se introdujo la mezcla de reacción. Al calentar al aire hasta 340°C e introducir la mezcla de reacción, la conversión de etanol es total en menos de 1,5 minutos y en un intervalo de temperatura de 3°C, y la selectividad a hidrógeno es del 62%. En ambos casos, al disminuir la temperatura a 300°C la conversión de etanol y selectividad de hidrógeno se mantuvieron por encima del 90% de su valor inicial.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo catalizador para reacciones en fase
5 heterogénea sólido-gas, **caracterizado** por el hecho de que comprende un soporte recubierto de un aerogel que comprende por lo menos un metal de transición.

2. Dispositivo catalizador según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho soporte se
10 selecciona entre un monolito cerámico, metálico o un microreactor.

3. Dispositivo catalizador según la reivindicación 2, donde dicho soporte es una estructura monolítica cerámica de cordierita.

15 4. Dispositivo catalizador según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho aerogel se selecciona entre un aerogel de sílice, alúmina o titania.

5. Dispositivo catalizador según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho soporte está
20 recubierto de un aerogel que comprende hasta un 20% en peso, preferiblemente entre 1 y 15% en peso, de por lo menos un metal de transición.

6. Dispositivo catalizador según la reivindicación 5, donde dicho aerogel comprende entre 3 y 8% en peso de
25 por lo menos un metal de transición.

7. Dispositivo catalizador según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado por el hecho de que dicho metal de transición se selecciona entre Ni, Cu, Co, Fe, Mn, Pd, Pt, Ru y Rh.

30 8. Dispositivo catalizador según la reivindicación 7, donde dicho metal de transición es Co o un sistema multimetálico de Co.

9. Dispositivo catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de
35 que además comprende aditivos alcalinos o alcalinotérreos.

10. Dispositivo catalizador según la reivindicación 9, donde dichos aditivos están presentes entre 0,02-2 % en peso respecto el peso total del aerogel que comprende por lo menos un metal de transición.

5 11. Procedimiento para la fabricación de un dispositivo catalizador que comprende un soporte y un aerogel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** por el hecho de que comprende llevar a cabo las siguientes etapas:

10 i) preparar una solución que comprenda un precursor de un gel, un disolvente orgánico en el que sea soluble dicho precursor del gel y un agente catalítico en solución acuosa que induzca la polimerización y condensación del precursor del gel.

15 ii) llevar a cabo un recubrimiento del soporte con la solución obtenida en la etapa i) durante un tiempo inferior al punto de gelificación.

iii) completar la gelificación en un medio disolvente orgánico para obtener un soporte recubierto con
20 un gel.

iv) secar dicho gel que comprende por lo menos un metal de transición;

donde un precursor de por lo menos un metal de transición seleccionado entre Ni, Cu, Co, Fe, Mn, Pd, Pt, 25 Ru y Rh y, opcionalmente, un aditivo alcalino o alcalinotérreo, se añade además a la solución preparada en la etapa i) o bien, a continuación de la etapa iii) se añade sobre dicho gel dicho precursor de por lo menos un metal de transición a partir de una solución del mismo
30 preparada previamente con un disolvente orgánico soluble con dicho precursor,

para obtener un aerogel con por lo menos un metal de transición recubriendo dicho soporte.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que, en dicha etapa i), dicho precursor de un gel es un alcóxido.

13. Procedimiento según la reivindicación 11, 5 caracterizado por el hecho de que, en dicha etapa i), dicho disolvente orgánico se selecciona entre etanol, metanol, acetona o mezclas de éstos.

14. Procedimiento según la reivindicación 11, 10 caracterizado por el hecho de que, en dicha etapa i), dicho agente catalítico se selecciona entre uno o mezclas de los siguientes: HF, HNO₃, HCl, NH₃, KOH, NaOH, ácido acético, KF, NH₄F, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido oxálico.

15. Procedimiento según la reivindicación 11, 15 caracterizado por el hecho de que, en la etapa ii), dicho recubrimiento del soporte se lleva a cabo por inmersión o por pulverización.

16. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que, en dicha etapa iii), se 20 completa la gelificación en etanol líquido.

17. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que dicho precursor del metal de transición se selecciona entre una sal de un nitrato, cloruro, carbonato o acetato de dicho metal de 25 transición o un complejo de dicho metal de transición.

18. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que la adición de dicho precursor de por lo menos un metal de transición y la etapa iv) de secado del gel se realizan de manera 30 simultánea bajo condiciones supercríticas.

19. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que la etapa iv) de secado se lleva a cabo por liofilización.

20. Utilización de un dispositivo catalizador 35 según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la

obtención de hidrógeno.

21. Utilización de un dispositivo catalizador según la reivindicación 20 en aplicaciones móviles y aplicaciones portátiles.

5 22. Utilización según la reivindicaciones 20 y 21, donde la obtención de hidrógeno se lleva a cabo a partir de reacciones de reformado con vapor de etanol o reformado de bioetanol.

23. Utilización según la reivindicación 22, donde
10 el dispositivo catalizador se calienta al aire hasta la temperatura de reacción de reformado y a continuación se introduce la mezcla de reacción que contiene etanol y agua o bioetanol para obtener hidrógeno.

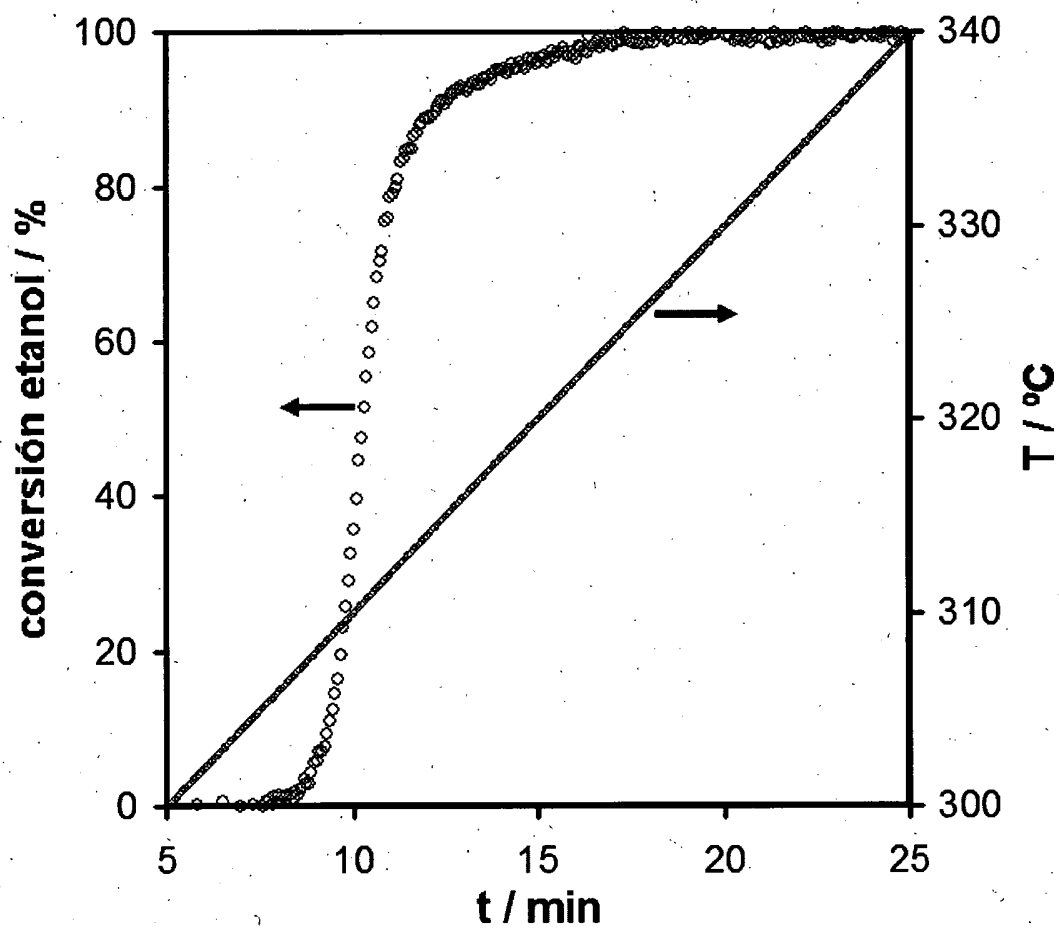
24. Utilización según la reivindicación 22, donde
15 el dispositivo catalizador no requiere de una etapa previa de activación cada vez que se detiene su operación.

25. Utilización según la reivindicación 22, donde el dispositivo catalizador mantiene su actividad durante meses, incluso habiendo sido calentado al aire.

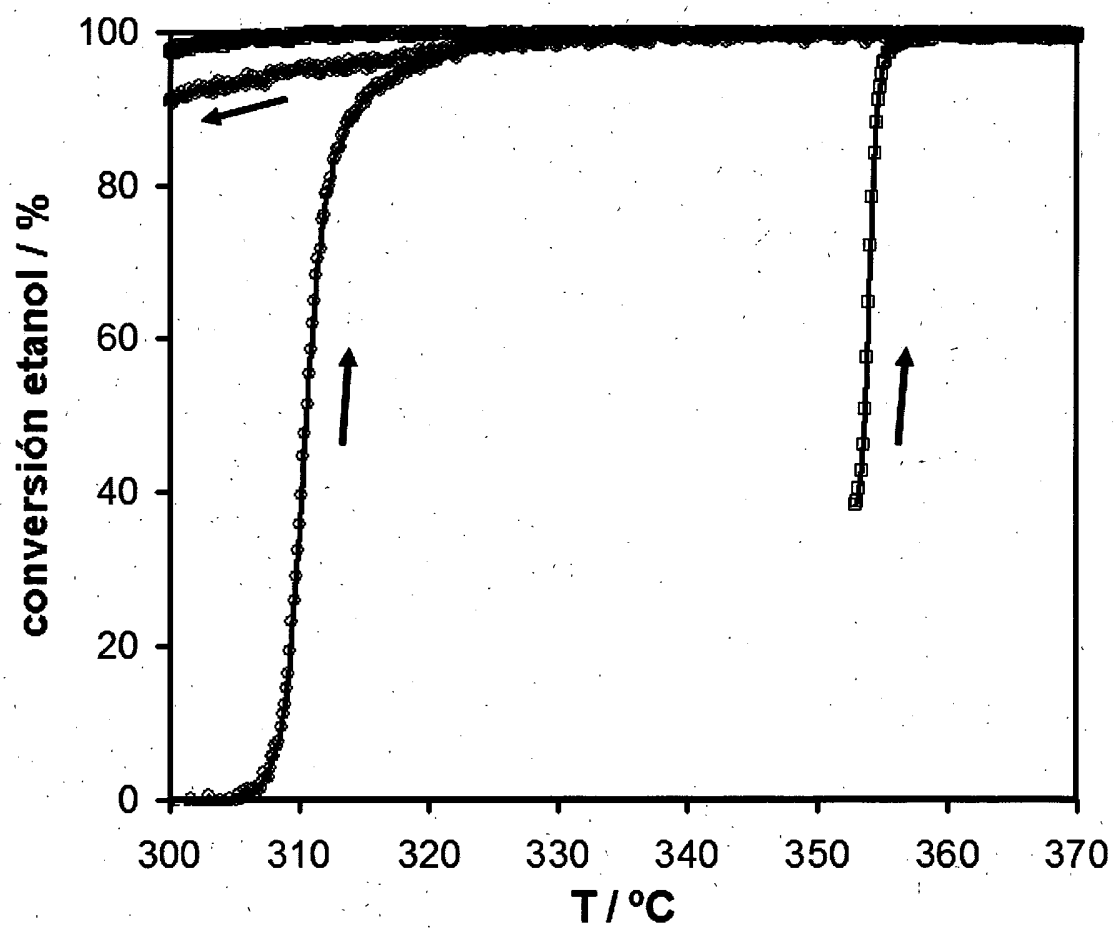
20 26. Utilización según la reivindicación 22, donde el dispositivo catalizador sigue manteniendo una conversión de etanol superior al 99% después de repetidos ciclos térmicos.

27. Utilización según la reivindicación 22, donde
25 el dispositivo catalizador es activo en la producción de hidrógeno por debajo de 400°C, y más preferentemente por debajo de 350°C.

1/4

FIGURA 1

2/4

FIGURA 2

3/4

FIGURA 3

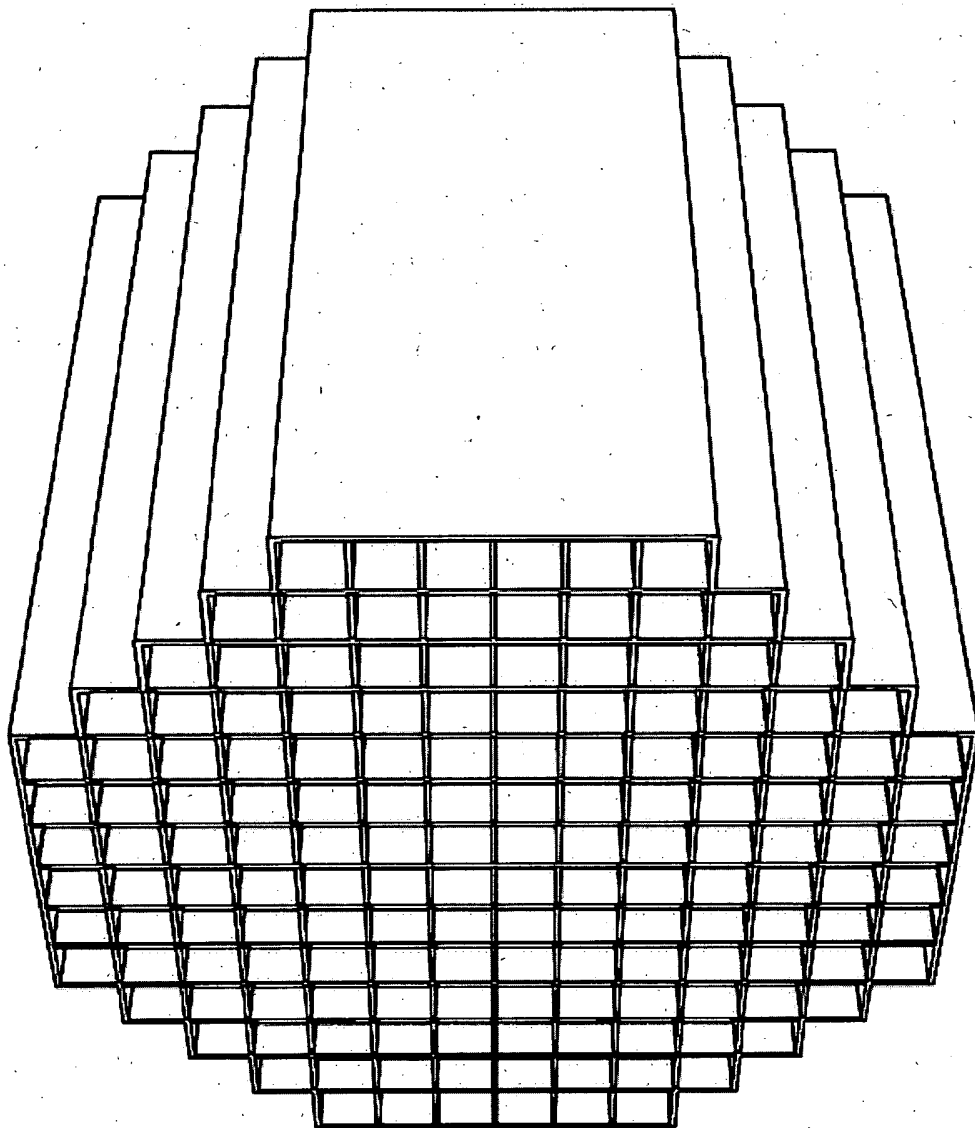


FIGURA 4

